

UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN

Facultad de Ciencias

Escuela Profesional de Física Aplicada

**INFLUENCIA DEL DIÓXIDO DE TITANIO (TiO_2) DOPADO CON
COBRE (Cu) EN LA EFICIENCIA DE CELDAS SOLARES
SENSIBILIZADAS CON COLORANTES**

TESIS

Presentada por:

Bach. CRISTIAN MIDWARD LUPACA QUISPE

Para optar el Título Profesional de:

LICENCIADO EN FÍSICA

TACNA – PERÚ

2024

ACTA DE SUSTENTACIÓN



ACTA DE SUSTENTACION DE TESIS Nro. 439

En la ciudad de Tacna, en el auditorium de la Facultad de Ciencias, de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann; siendo las 15:10 horas del día viernes 27 de diciembre del año 2024, estando presente el jurado calificador nominado por Resolución de Facultad Nro. 11161-2024-FACI-UN/JBG, conformado por los siguientes docentes:

- Dr. JESÚS Alfredo Chacaltana García (Presidente)
- Dr. Henry Edgardo Nina Mendoza (Secretario)
- M.Sc. Carlos Armando Polo Bravo (Vocal)

Acto seguido, se dió lectura a la Resolución correspondiente, y del mismo modo se dió lectura al artículo 22° del Reglamento de Grados y Títulos de la Facultad de Ciencias.

A continuación, el presidente del jurado instó al Bachiller Cristian Midward Lupaca Quispe a exponer la tesis titulada: "INFLUENCIA DEL DIÓXIDO DE TITANIO (TiO_2) DOPADO CON COBRE (Cu) EN LA EFICIENCIA DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON COLORANTES" para optar el Título Profesional de Licenciado en Física.

Siendo las 16:15 horas, el tesisista concluye su exposición, luego se procedió a la formulación de preguntas por parte de los miembros del jurado calificador. Terminado este proceso, se invitó a los miembros del jurado emitir su calificación de acuerdo a reglamento. El promedio de la calificación dió el siguiente resultado: Aprobado por unanimidad, con nota de dieciseis (16), de acuerdo al reglamento de Grados y Títulos de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann - Tacna.

Siendo las 16:40 horas, se dió por concluido el acto de sustentación de la tesis, firmando los señores miembros del jurado calificador, en señal de conformidad.

Dr. Jesús Alfredo Chacaltana García
PRESIDENTE

Henry Edgardo Nina M.
Secretario

Carlos Polo Bravo
VOCAL

CERTIFICADO DE SIMILITUD

Yo, MSc. CARLOS ARMANDO POLO BRAVO, en mi condición de asesor del bachiller CRISTIAN MIDWARD LUPACA QUISPE, egresado de la Escuela Profesional de Física Aplicada (ESFI) de la Facultad de Ciencias (FACI) de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, quien sustentó la tesis denominada: **INFLUENCIA DEL DIÓXIDO DE TITANIO (TiO₂) DOPADO CON COBRE (Cu) EN LA EFICIENCIA DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON COLORANTES**, para obtener el título profesional de Licenciado en Física.

Habiendo cumplido con lo establecido en el reglamento de originalidad y de similitud de trabajo de investigación y producción intelectual, considerando que según la revisión, evaluación y análisis realizado a través del software de similitud textual **TURNITIN** cuenta con el nivel de similitud permitido cuyo porcentaje es de 1%.

Por lo que, **CERTIFICO LA SIMILARIDAD** de la tesis indicada, la cual esta expedita para continuar con los trámites para la obtención de título profesional, según corresponda consiguiendo la publicación en el repositorio institucional.



MSc. CARLOS ARMANDO POLO BRAVO
ASESOR DE TESIS
DNI: 00476069



Bach. CRISTIAN MIDWARD LUPACA QUISPE
TESISTA
DNI: 76911603

*Dedicado especialmente a mi madre
Natividad, es el producto de todo su
esfuerzo, a mi padre Saturno, por su
confianza en mí y a mi hermana,
gracias por todo.*

AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a mi Madre, mi Padre y mi hermana por todo su apoyo durante todo el pregrado, ya que sin ellos esto no hubiera sido posible.

Al Msc. Elisban Sacari Sacari por toda su asesoría y recomendaciones en el proceso de la investigación.

Al Msc. Carlos Polo Bravo por las sugerencias, sus conocimientos y su acompañamiento durante el desarrollo del presente trabajo.

Al Lic. Wilson Lanchipa Ramos por todo el tiempo que me acompañó y compartir sus conocimientos y experiencias en el desarrollo de la investigación.

A la Dra. Kesmin Carita Velásquez por el apoyo moral y la motivación para terminar la investigación.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABLAS	X
RESUMEN	XI
ABSTRACT	XII
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Planteamiento del problema.....	1
1.2. Formulación del problema	2
1.2.1. Problema General	2
1.2.2. Problemas Específicos.....	2
1.3. Justificación	2
1.4. Delimitación del problema.....	3
1.5. Objetivos	3
1.5.1. Objetivo general.	3
1.5.2. Objetivos específicos.....	3
1.6. Hipótesis	4
1.6.1. Hipótesis General	4
1.6.2. Hipótesis Específica	4
1.7. Variables de estudio e indicadores.....	4
1.7.1. Identificación de las Variables	4
1.7.2. Caracterización de las variables:	5
CAPÍTULO II. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	6
2.1 Nanomateriales	6
2.2. Aplicaciones de los Nanomateriales	6
2.3. Síntesis de nanopartículas por Sol-Gel	7
2.4. Ultrasonido para síntesis de nanomateriales	8
2.5. Estructura de Bandas en Semiconductores	9

2.6. Dióxido de Titanio	10
2.7. Caracterización de Nanomateriales.....	11
2.7.1. Difracción de Rayos X	11
2.7.2. Espectroscopia UV-Vis por Reflectancia Difusa	12
2.7.3. Espectroscopia Raman	15
2.7.4. Espectroscopia FTIR	17
2.8. Celdas sensibilizadas por Colorante	17
2.9. Caracterización de Celdas Solares	18
CAPÍTULO III. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	21
3.1. Síntesis de Dióxido de Titanio puro y Dopado con Cobre	21
3.2. Preparación de celdas solares sensibilizadas por colorantes.....	21
3.3. Caracterización del TiO ₂ y TiO _{2-x} Cu, x= 1%, 3%, 5% y 10%.....	22
3.3.1. Análisis Térmico Simultáneo (DSC/TGA)	22
3.3.2. Análisis Estructural por Difracción de Rayos X	24
3.3.3. Análisis vibracionales (Raman-FTIR)	25
3.3.4. Análisis de las propiedades ópticas (UV-Visible).....	26
3.4. Evaluación de Celdas Solares	26
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
4.1. Análisis del Xero-Gel por DSC-TGA.....	28
4.2. Análisis estructural de nanopartículas de TiO ₂ puro y Dopado con Cu	30
4.3. Análisis vibracional de TiO ₂ puro y Dopado con Cobre	32
4.4. Espectros de reflectancia y estimación de la brecha de banda prohibida	34
4.5. Evaluación de Celdas Sensibilizadas de TiO ₂ pura y dopada.....	36
4.6. Discusión de Resultados	40
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	43
REFERENCIAS	45
ANEXOS	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Método sol gel para la obtención de nanopartículas.	8
Figura 2. Montaje para la síntesis de Sol Gel de TiO ₂ usando ultrasonido.	9
Figura 3. Diferencia del ancho de banda prohibida entre materiales conductores, semiconductores y aislantes.	10
Figura 4. Polimorfos del dióxido de Titanio, a) rutilo, b) anatasa y c) brookita.	10
Figura 5. Configuración para la medida UV-Vis para películas o polvos.	13
Figura 6. Espectro de reflectancia de TiO ₂ puro y dopado con Estroncio y estimación de la Brecha de energía prohibida Eg.	15
Figura 7. Saltos energéticos de un electrón, en su decaimiento se emiten tres fotones dando lugar a los esparcimientos Rayleigh, anti-Stokes y Stokes.	16
Figura 8. Espectrograma Raman del Dióxido de Titanio sintetizado con una temperatura de calcinación de 450 °C y asistido por microondas.	16
Figura 9. Esquema de funcionamiento de celdas sensibilizadas por colorante.	18
Figura 10. Curva característica de Corriente vs Voltaje de celdas solares.	19
Figura 11. Diagrama de corriente y voltaje para estimar el factor de forma (FF) y la potencia máxima de la celda solar.	20
Figura 12. Diagrama de síntesis del TiO ₂ puro y dopado con Cobre por el método Sol-Gel asistido por ultrasonido.	22
Figura 13. Diagrama de preparación de celda solar de TiO ₂ sensibilizada por colorante.	23
Figura 14. Analizador Térmico Simultáneo TGA/DSC modelo SDT650.	24
Figura 15. a) Difractómetro de rayos-X Modelo Aries, b) método de preparación de muestra para analizar muestras en polvo.	24
Figura 16. a) Espectrómetro Raman Maya 2000pro, b) espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier FTIR.	25
Figura 17. Espectrómetro Ultravioleta-Visible con esfera de integración.	26
Figura 18. Simulador solar para analizar eficiencia de células Solares sensibilizadas por colorantes.	27

Figura 19. Curvas de análisis Termogravimétrico de Xero-gel TiO_2 puro y dopado con Cobre para una atmósfera de nitrógeno.....	29
Figura 20. Curvas de calorimetría diferencial de Barrido Xero-gel TiO_2 puro y dopado con Cobre.....	29
Figura 21. Difractogramas de muestras TiO_2 Puro y Dopada con Cobre con diferentes concentraciones	30
Figura 22. Difractograma entre la región de 34.5° y 39.5° donde se identifica la fase de óxido de Cobre CuO	31
Figura 23. Espectro Raman de TiO_2 Puro y Dopada con Cobre con diferentes concentraciones	33
Figura 24. Espectro infrarrojo de TiO_2 Puro y Dopada con Cobre con diferentes concentraciones	33
Figura 25. Espectros de absorción de por reflectancia difusa de TiO_2 Puro y Dopada con Cobre con diferentes concentraciones	35
Figura 26. Gráfico de Tauc para estima la brecha de energía prohibida para el TiO_2 Puro y Dopada con Cobre	35
Figura 27. Comparación de la brecha de energía prohibida E_g y tamaño de Cristalito D por efecto del dopante en la estructura de TiO_2	36
Figura 28. Curvas de corriente y voltaje para células solares de TiO_2 sensibilizadas por colorantes para diferentes capas	37
Figura 29. Curvas de corriente vs Voltaje de celdas sensibilizadas para TiO_2 dopado al 1, 3, 5 y 10% para 1 capa.....	38
Figura 30. Curvas de corriente vs Voltaje de celdas sensibilizadas para TiO_2 dopado al 1, 3, 5 y 10% para 2 capas	38
Figura 31. Curvas de corriente vs Voltaje de celdas sensibilizadas para TiO_2 dopado al 1, 3, 5 y 10% para 3 capas	39
Figura 32. Factor de Forma Promedio de celdas Solares de TiO_2 puro y Dopado con Cu	42

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Descripción de variable independiente.....	5
Tabla 2. Descripción de variable dependiente.....	5
Tabla 3. Propiedades independientes del dióxido de Titanio	11
Tabla 4. Parámetros estructurales de TiO ₂ puro y Dopado con Cobre obtenidos por el método Rietvelt	32
Tabla 5. Resumen de parámetros eléctricos de celdas solares de TiO ₂ puro y Dopada con Cobre	39
Tabla 6. Tabla de eficiencia de las celdas solares sensibilizadas por colorantes de TiO ₂ puras y dopadas	40

RESUMEN

La presente investigación tiene como objetivo obtener nanopartículas de Dióxido de Titanio TiO_2 dopado con cobre a porcentajes del 1%, 3%, 5% y 10%, por el método Sol-Gel asistida por ultrasonido, para evaluar su influencia en las propiedades de celdas solares sensibilizadas por colorantes (CSSC).

Se buscó la temperatura de calcinación a través de la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido y Termo gravimetría con el Xero gel, las nanopartículas se caracterizaron por técnicas analíticas como difracción de rayos X, donde se encontró que el Cobre reduce el tamaño de cristalito de 9.83 nm hasta 8.03 nm para muestra pura y con 10% de Cu respectivamente, la espectroscopia Raman revelo la formación de defecto generados por la introducción del cobre sobre la estructura de la Anatasa. La espectroscopia FTIR reveló las bandas características del TiO_2 además de que se detectaron pequeñas cantidades de compuestos orgánicos asociados a los reactivos. Por otro lado, se apreció un aumento de la absorción en los espectros UV-Vis en regiones del visible por efecto del dopante y la reducción de la brecha de energía de 3.05eV para el TiO_2 puro hasta 1.25 eV para el TiO_2 dopado al 10% de Cu.

Finalmente, se fabricaron celdas sensibilizadas con colorante depositando las partículas por el método de serigrafado sobre sustratos de ITO, se caracterizaron las celdas usando un simulador solar. Los resultados revelaron una reducción de la eficiencia de la celda por efecto del dopante, siendo las más eficientes las celdas con TiO_2 puro con 3 capas, con una corriente de cortocircuito de 116.3 μA , un voltaje de circuito abierto 222.77 mV y una eficiencia de 4.49×10^{-5} . La baja eficiencia se puede asociar al método de deposición que puede haber generado ciertos defectos en la película o los defectos estructurales de las nanopartículas encontrados por espectroscopia Raman por lo que se recomendaría depositar las películas por otro método (Dr. Blade, Spin Coating) y estudiar las propiedades de fotoluminiscencia de las partículas.

Palabras Clave: Celdas Solares, colorantes, Cobre, Dopaje, TiO_2 , ultrasonido.

ABSTRACT

The objective of this research was to obtain nanoparticles of Titanium Dioxide TiO_2 doped with copper at percentages of 1%, 3%, 5% and 10%, by the Sol-Gel method assisted by ultrasound to evaluate its influence on the properties of dye-sensitized solar cells (CSSC).

The calcination temperature was investigated using Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetry techniques with Xerogel. The nanoparticles were characterized by analytical techniques such as X-ray diffraction, where it was found that the coating reduces the crystallite size from 9.83nm to 8.03nm for the pure sample and with 10% Cu respectively. Raman spectroscopy revealed the formation of defects generated by the introduction of copper on the Anatase structure. FTIR spectroscopy revealed the characteristic bands of TiO_2 , and small amounts of organic compounds associated with the reagents were detected. On the other hand, an increase in absorption in the UV-Vis spectra in the visible regions was observed due to the effect of the dopant and the reduction of the energy gap from 3.05eV for pure TiO_2 to 1.25 eV for TiO_2 doped with 10% Cu. Finally, dye-sensitized cells were fabricated by depositing the particles by the screen-printing method on ITO substrates.

Finally, dye-sensitized cells were fabricated by depositing the particles by the screen-printing method on ITO substrates. The cells were characterized using a solar simulator. The results revealed a reduction in cell efficiency due to the dopant effect, the most efficient being cells with pure TiO_2 with 3 layers, with a short-circuit current of 116.3 μA , an open circuit voltage of 222.77 mV and an efficiency of 4.49×10^{-5} . The low efficiency can be associated with the deposition method that may have generated certain defects in the film or the structural defects of the nanoparticles found by Raman spectroscopy, therefore it is recommended to deposit the films by another method (Dr. Blade, Spin Coating) and to study the photoluminescence properties of the particles.

Keywords: Solar cells, dyes, copper, doping, TiO_2 , ultrasound.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1. Planteamiento del problema

El dióxido de titanio es un semiconductor foto sensitivo que la industria de hoy lo usa en una gran variedad de productos cotidianos debido a que posee una gran capacidad para dispersar la luz y es resistente a los rayos ultravioleta, también es usado como fotocatalizador en pinturas y al ser no tóxica ni reactiva es que se usa como pigmento y permite intensificar su blancura. El dióxido de Titanio dependiendo de su forma de sintetizarlo exhibe propiedades específicas para el uso que se le quiere dar, en las aplicaciones fotovoltaicas o fabricación de celdas solares a partir de dióxido de Titanio en su forma anatasa no suele ser muy eficiente debido a la brecha de banda prohibida de 3.2 eV (Dette et al., 2014) (comparado al del Silicio de 1.1 eV) pero dicha brecha de banda prohibida puede disminuir si lo dopamos con diferentes concentraciones de plata, oro o cobre (Sierra, 2014).

El cobre posee un radio iónico de 0.77Å mientras que el Titanio posee un radio iónico de 0.73Å , esto facilita que el Cobre se incorpore dentro de la estructura cristalina del Titanio lo cual lo hace un candidato para el respectivo dopaje. La caracterización estructural, vibracional y morfológica nos otorgará información sobre la estructura cristalina complementándose entre ellas. El objetivo es obtener celdas solares basadas en el Dióxido de Titanio dopado con cobre para ello en esta investigación se requiere que las nanopartículas sintetizadas se depositen en el sustrato conocido como ITO pero en forma de pasta para lo cual existen técnicas variadas sin embargo se opta por la técnica de serigrafiado (Screen Printing) para finalmente preparar la celda con el contraelectrodo previa inmersión en el colorante conocido como N719 y así finalmente evaluar la celda solar para conocer sus parámetros detallados en esta investigación.

1.2. Formulación del problema

1.2.1. Problema General

¿Cómo influenciará el dopaje con cobre (Cu) en el Dióxido de titanio (TiO_2) en la eficiencia de celdas solares sensibilizadas con colorante asistido por ultrasonido?

1.2.2. Problemas Específicos

- ¿Cuál será la influencia del dopaje con cobre (Cu) a diferentes concentraciones sobre el TiO_2 sintetizado por el método Sol-Gel y asistido por ultrasonido en la eficiencia de celdas solares sensibilizadas con colorantes?
- ¿Cuál es la variación de las características estructurales, vibracionales, ópticas y morfológicas del (TiO_2) dopado con diferentes concentraciones de Cobre (Cu)?
- ¿Cuál será la influencia del (TiO_2) dopado con diferentes concentraciones de Cobre (Cu) en las propiedades eléctricas, eficiencia energética de las celdas solares sensibilizadas con colorantes?

1.3. Justificación

El dióxido de Titanio en las aplicaciones fotovoltaicas resulta prometedor debido a que tiene alta porosidad y estabilidad con una brecha de banda prohibida muy estable ideal para aplicaciones en fotocatalisis, con las investigaciones en nanomateriales relacionada a las aplicaciones fotovoltaicas se busca una brecha de banda prohibida menor a la del silicio (1.1 eV) con un proceso de fabricación barato y además abundante en nociones de materia prima, que pueda aprovechar mejor todo el espectro electromagnético de la energía del sol sobre la superficie terrestre que va desde el infrarrojo hasta parte del ultravioleta. El dióxido de

Titanio puede ser dopado con diferentes elementos como el oro, plata o cobre los cuales tienen energía de Fermi de 5.1 eV, 4.26 eV y 4.65 eV respectivamente, dopar con cobre al dióxido de titanio puede mejorar sus propiedades ópticas y estructurales para la fabricación de celdas solares, por otro lado el costo de fabricación en comparación con las celdas de silicio convencionales sería mucho menor y el cobre es relativamente más barato que la plata o el oro por ello es un buen candidato para las aplicaciones solares.

1.4. Delimitación del problema.

En la presente investigación se sintetizó Dióxido de Titanio (TiO_2) dopado con concentraciones de Cobre (Cu) al 1%, 3%, 5% y 10% asistido por ultrasonido por el método SOL GEL en el cual se estudió sus características estructurales, vibracionales, ópticas y morfológicas para determinar su influencia en la eficiencia de celdas solares sensibilizadas con colorantes, con la colaboración del laboratorio de Nanotecnología de la UNJGB, Tacna.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general.

Evaluar la influencia del Dióxido de Titanio dopado con Cobre sintetizado por el método sol gel asistido por ultrasonido en la eficiencia de celdas solares sensibilizadas con colorantes (CSSC).

1.5.2. Objetivos específicos.

- Sintetizar por el método Sol Gel Dióxido de Titanio (TiO_2) puro y dopado con cobre (Cu) al 1%, 3%, 5% y 10%, asistido por ultrasonido.
- Determinar las características estructurales, vibracionales, ópticas y morfológicas del Dióxido de Titanio (TiO_2) cristalino puro y dopado con cobre (Cu).

- Caracterizar las propiedades eléctricas y la eficiencia energética de celdas solares sensibilizadas con colorantes de Dióxido de Titanio (TiO_2) dopado con diferentes concentraciones de cobre (Cu).

1.6. Hipótesis

1.6.1. Hipótesis General

- El dopaje con cobre (Cu) en el Dióxido de titanio (TiO_2) sintetizado por el método sol gel asistido por ultrasonido influye en la eficiencia de la celda solar sensibilizada con colorante (CSSC).

1.6.2. Hipótesis Específica

- Es viable sintetizar nanopartículas de Dióxido de Titanio (TiO_2) con diferentes concentraciones de Cobre (Cu) por el método Sol gel.
- El dopaje de Dióxido de Titanio (TiO_2) con Cobre (Cu) y asistido por ultrasonido mejora sus propiedades estructurales, vibracionales, ópticas y morfológicas.
- Las propiedades eléctricas y eficiencia energética de las celdas solares sensibilizadas con colorantes mejoran positivamente con el dopaje del TiO_2 con cobre (Cu) a diferentes concentraciones.

1.7. Variables de estudio e indicadores

1.7.1. Identificación de las Variables:

Variable Independiente

- Dióxido de Titanio (TiO_2) dopado con Cobre (Cu)

Variable Dependiente

- Eficiencia energética de la celda solar sensibilizada con colorante (CSSC)

1.7.2. Caracterización de las variables:

Variable Independiente

Tabla 1. Descripción de la variable Independiente

Variable	Indicadores	Índices
Dióxido de Titanio dopado con Cobre (Cu): El dopaje de cobre en el dióxido de Titanio es un proceso en el cual se le agrega nitrato de cobre (fase sólida) en el proceso de síntesis por el método sol-gel luego de la solución de 2 propanol y el ácido acético.	<ul style="list-style-type: none"> • Unidades de Masa Atómica (UMA) 	<ul style="list-style-type: none"> • Gramos/mol

Variable Dependiente

Tabla 2. Descripción de la variable Dependiente

Variable	Indicadores	Índices
Eficiencia Celda Solar sensibilizada con colorante: Es una magnitud adimensional en el cual están involucrados propiedades eléctricas como el voltaje de circuito abierto, corriente de corto circuito, voltaje máximo, corriente máxima y el fill factor referido a la eficiencia de conversión de la celda solar.	<ul style="list-style-type: none"> • Tensión eléctrica • Corriente eléctrica • Eficiencia energética 	<ul style="list-style-type: none"> • Voltios • Amperes • Porcentaje (%)

CAPÍTULO II

FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Nanomateriales

Los nanomateriales son materiales cuyas propiedades morfológicas son más pequeñas que los micrómetros en al menos una dimensión. Aunque no existe consenso sobre el tamaño mínimo o máximo de los nanomateriales, con algunos autores limitando su tamaño entre 1 y 100 nm, las definiciones lógicas sitúan la nano escala entre la escala micrométrica (1 micra) y la escala atómica/molecular (aproximadamente 0,2 nm).

La idea es simple, muchas propiedades de un material dependen de cómo se comportan los electrones que se mueven dentro del material o de cómo están dispuestos los átomos en la sustancia. En los nanomateriales, el movimiento de los electrones está muy limitado por el tamaño del propio material. Además, la proporción de átomos de la superficie con respecto al interior es mucho mayor que en materiales más grandes (Del Castillo Rodríguez, 2012).

2.2. Aplicaciones de los Nanomateriales

Los nanomateriales exhiben una amplia gama de aplicaciones en numerosas industrias debido a sus distintas propiedades a nano escala. En la remediación ambiental los nanomateriales se aplican para eliminar contaminantes químicos y biológicos de las fuentes de agua. En la medicina y atención sanitaria los nanomateriales encuentran utilidad en sistemas de administración de fármacos, imágenes médicas y dispositivos sanitarios para mejorar el diagnóstico de enfermedades y los resultados del tratamiento. En la electrónica y optoelectrónica los nanomateriales se integran en dispositivos, sensores y pantallas electrónicos para aumentar el rendimiento y la eficiencia energética. Para el caso de almacenamiento y conversión de energía los nanomateriales son fundamentales para mejorar la eficacia de las baterías, pilas de combustible y las celdas solares. En catálisis los nanomateriales sirven como catalizadores en diversas reacciones químicas debido a su mayor superficie y reactividad. En industria alimentaria los nanomateriales se aprovechan en el envasado de alimentos, las medidas de seguridad y el procesamiento para elevar la vida útil y la calidad del producto. En la industria automotriz los nanomateriales son fundamentales para reducir el peso de los vehículos, mejorar la resistencia y fortalecer las características de seguridad en el ámbito automotriz. En el área

de construcción y arquitectura los nanomateriales se integran en los materiales de construcción para reforzar la durabilidad, crear estructuras livianas y proporcionar un aislamiento superior. En el área textil los nanomateriales se utilizan en los textiles para otorgarles propiedades como efectos antibacterianos, resistencia a la suciedad y características antiarrugas y por último en la agricultura los nanomateriales se emplean en la agricultura para proteger los cultivos, suministrar nutrientes y mejorar las condiciones del suelo (Findik, 2021).

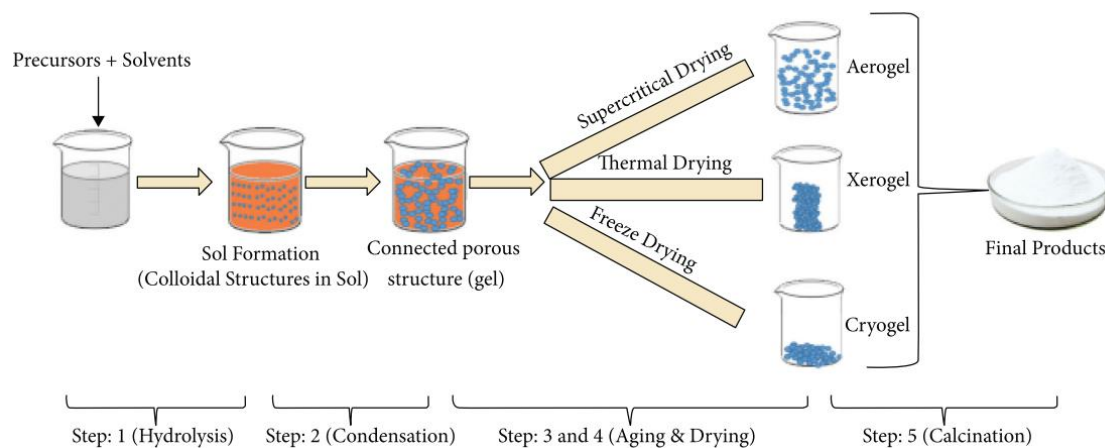
2.3. Síntesis de nanopartículas por Sol-Gel

El método sol gel para la síntesis de nanopartículas es un proceso en el que involucra la suspensión coloidal de partículas donde el precursor puede ser un metal alcóxido como el aluminato, titanato, borato, silicato, tiosulfato. Es una técnica que forma óxidos mediante reacciones inorgánicas poliméricas con cuatro etapas características: hidrólisis, policondensación, secado y calcinación. Con el método sol gel somos capaces de sintetizar películas delgadas de alta calidad, como manejar el tamaño de la partícula forma y distribución, pero implica el uso de metales inorgánicos como el tetraisopropóxido, tetracloruro de Titanio entre otros (Mosquera et al., 2015).

El método sol-gel implica convertir una solución (sol) en una red sólida (gel) mediante una serie de reacciones químicas (Figura 1). Los pasos clave en el proceso sol-gel son los siguientes:

- Hidrólisis: El proceso comienza con la creación de una solución que contiene alcóxidos metálicos o sales metálicas disueltas en un solvente, conocido como sol.
- Policondensación: el sol sufre reacciones de hidrólisis y condensación, lo que da como resultado el desarrollo de una red tridimensional de nanopartículas interconectadas suspendidas en la fase líquida, formando un gel.
- Secado: el disolvente del gel se elimina mediante procedimientos de secado, lo que lleva a la creación de un material sólido con una estructura porosa.
- Calcinación: en ciertos casos, el gel seco puede someterse a un proceso de calcinación a temperaturas elevadas para mejorar aún más sus propiedades.

Figura 1.
Método sol gel para la obtención de nanopartículas.



Nota: Obtenido de (Bokov et al., 2021)

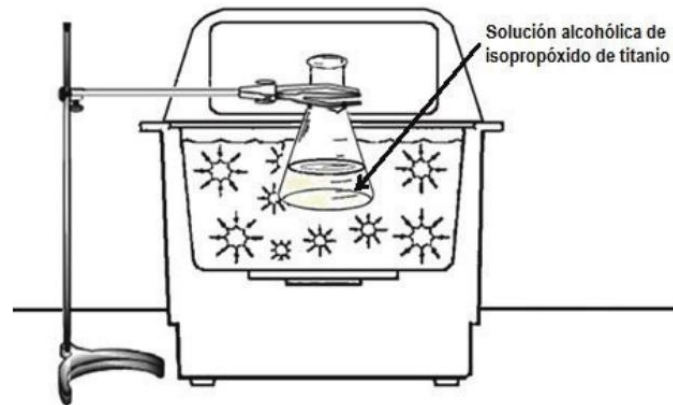
El método sol-gel proporciona numerosas ventajas para la síntesis de nanomateriales, incluida la capacidad de regular el tamaño, la forma y la composición de las nanopartículas, así como la producción de materiales uniformes y de alta pureza. Además, este método permite la integración de dopantes o grupos funcionales en los nanomateriales, haciéndolos adecuados para diversas aplicaciones en campos como la catálisis, la óptica, la electrónica y la biomedicina (Bokov et al., 2021).

2.4. Ultrasonido para síntesis de nanomateriales

El interés por sintetizar nanomateriales ha desarrollado la sonoquímica el cual consiste en someter a las moléculas a una reacción química con un poder de ultrasonido entre 20kHz y 10 MHz, este proceso ofrece control sobre su estructura y morfología, dichas características están relacionadas con las condiciones experimentales, así como la interacción de iones metálicos con agentes reductores y estabilizantes (Alejo, 2015), la Figura 2. Ilustra claramente cómo se puede ejecutar el proceso de síntesis, ya que puede inducir y acelerar reacciones al reducir el tamaño de partícula e incrementar el área de contacto. Vemos que la solución o suspensión se sumerge en sistemas con algún material en estado líquido, esto también puede influir para que la sonificación sea lo más uniforme. Otra forma de aplicar el ultrasonido es usar una sonda ultrasónica, aunque la desventaja de esta podría ser el contacto directo que tiene la sonda con la solución ya que existe el riesgo de contaminar tu síntesis.

Figura 2.

Montaje para la síntesis de Sol Gel de TiO_2 usando ultrasonido.



Obtenido de (Rojas et al., 2015)

2.5. Estructura de Bandas en Semiconductores

Los semiconductores tienen estructuras de banda que son caracterizadas por niveles de energía asociados con átomos en una red cristalina también conocida como banda de valencia, y un grupo de niveles particularmente similares con una mayor energía y relacionados con la conducción de cristales macroscópicos también llamado banda de conducción. El comportamiento de semiconductores se explica a detalle por la teoría de bandas de los materiales sólidos.

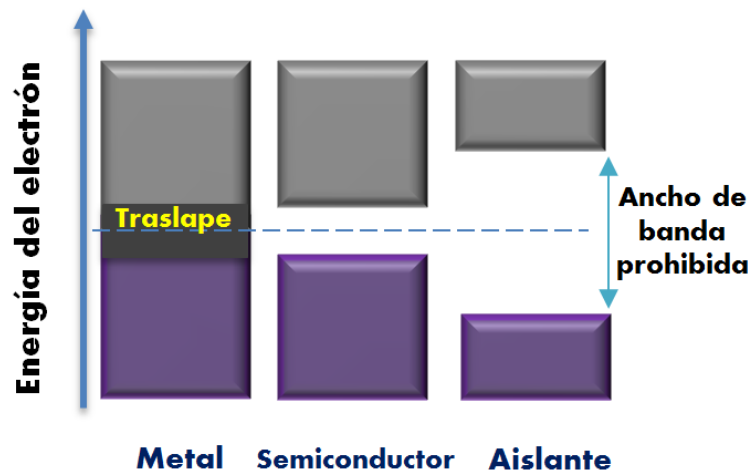
Cuando un gran número de átomos se combinan para formar un sólido, sus orbitales exteriores comienzan a superponerse, y luego una gran cantidad de niveles de energía que están tan estrechamente espaciados que pueden considerarse un grupo continuo de niveles de energía. La distancia de la banda de energía depende únicamente de la interacción con los átomos vecinos, mientras que el número de niveles de energía dentro de la banda depende del número total de partículas que interactúa.

La diferencia entre la banda de conducción y la banda de valencia es llamada banda prohibida o brecha de energía prohibida (E_g), debido a que los electrones no pueden permanecer en esta banda, el tamaño de esta, depende del material y es debido a esto que caracteriza a los materiales conductores (banda prohibida inexistente), aislantes (banda prohibida muy amplia) y semiconductores (banda prohibida pequeña).

La unidad de medida de la banda prohibida está dada en electrón-volts la cual significa la unidad de energía mínima para llevar a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (Herrera, 2016) .

Figura 3.

Diferencia del ancho de banda prohibida entre materiales conductores, semiconductores y aislantes



Obtenido de (Herrera, 2016)

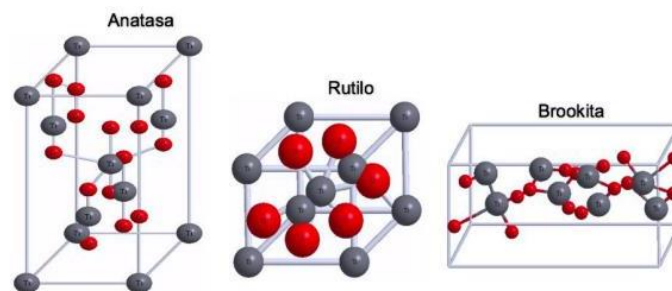
2.6. Dióxido de Titanio

El dióxido de Titanio es el sistema monocristalino más investigado en la ciencia de los óxidos metálicos, podemos encontrarlo en algunas celdas solares para la producción de hidrógeno y energía eléctrica, como un sensor de gas, como pigmento blanco generalmente aplicado en pinturas y productos cosméticos, como revestimiento óptico, en cerámicas y dispositivos electrónicos como varistores (Diebold, 2003).

En la naturaleza podemos encontrar cuatro polimorfos comúnmente conocidos de dióxido de Titanio anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal), brookita (ortorrómbica) y dióxido de Titanio (monoclínico) (Bai et al., 2014).

Figura 4.

Polimorfos del dióxido de Titanio, a) rutilo, b) anatasa y c) brookita



Obtenido de (Zarazua-Aguilar et al., 2017)

Tabla 3.
Propiedades independientes del dióxido de Titanio

Atomic radius (nm)						
O	0.066 (covalent)					
Ti	0.146 (metallic)					
Ionic radius (nm)						
O(-2)	0.14					
Ti(+4)	0.064					
Crystal structure	System	Space group	Lattice constants (nm)			
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>cla</i>
rutile	Tetragonal	D_{4h}^{14} -P4 ₂ /mm	0.4584	–	0.2953	0.644
anatase	Tetragonal	D_{4h}^{19} -I4 ₁ /amd	0.3733	–	0.937	2.51
brookite	Rhombohedral	D_{2h}^{15} -Pbca	0.5436	0.9166	0.5135	0.944
Density (kg/m ³)						
rutile	4240					
anatase	3830					
brookite	4170					

Obtenido de : (Diebold, 2003)

2.7. Caracterización de Nanomateriales

2.7.1. Difracción de Rayos X

La caracterización de materiales por difracción de rayos X se basa en la ley de Bragg, que establece la relación entre la longitud de onda de los rayos X incidentes, el ángulo de incidencia y la distancia entre los planos cristalinos en un material. La ecuación fundamental de la ley de Bragg es:

$$n\lambda = 2d \text{ Sen}(\theta) \quad (1)$$

Donde:

n : es un número entero que representa el orden de reflexión.

λ : es la longitud de onda de los rayos X incidentes.

d : es la distancia interplanar entre los planos cristalinos.

θ : es el ángulo de incidencia de los rayos X.

Esta ecuación establece que cuando los rayos X incidentes inciden en un material cristalino, se produce una reflexión constructiva si la diferencia de camino óptico entre los rayos reflejados por dos planos cristalinos es un múltiplo entero de la longitud de onda de los rayos X. La intensidad de la señal difractada en un experimento de difracción de rayos X se puede expresar mediante la ecuación de la intensidad de difracción de Bragg:

$$I = K \left(\frac{f}{r}\right)^2 \left(\frac{\text{Sen}(\theta)}{\lambda}\right)^2 \quad (2)$$

Donde:

I : es la intensidad de la señal difractada.

K : es una constante.

f : es el factor de estructura del material.

r : es la distancia entre los átomos en el material.

θ : es el ángulo de incidencia.

λ : es la longitud de onda de los rayos X.

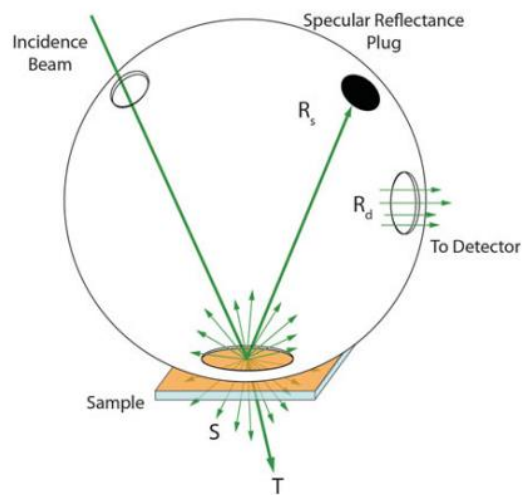
Estas ecuaciones son fundamentales en la caracterización de materiales por difracción de rayos X, ya que permiten determinar la estructura cristalina de los materiales a partir de los patrones de difracción obtenidos en los experimentos. (Jr, 1966).

2.7.2. Espectroscopia UV-Vis por Reflectancia Difusa

La espectroscopia es una técnica que permite cuantificar la radiación absorbida, transmitida y reflejada según sea el tipo de muestra, cuando se analizan materiales sólidos es común optar por una medida de reflectancia difusa. Esta medida cuantifica la luz reflejada difusamente, en lugar de luz transmitida, para

este tipo análisis se requiere una configuración que implica una esfera de integración para capturar los fotones que se reflejan en todas las direcciones. En la figura 5 vemos una configuración típica, vemos tres puntos de entrada, la primera es la entrada de la fuente de luz, un puerto de salida conectado a un medidor de señal y por último un punto donde se colocan las muestras donde el haz de entrada incidirá directamente.

Figura 5.
Configuración para la medida UV-Vis para películas o polvos.



Obtenido de (Chen et al., 2013).

La esfera de integración está cubierta con una capa de algún material altamente reflectivo $R > 99.9\%$ entre ellos están el politetrafluoroetileno (PTFE), Ba₂SO₄ o el Spectralon. Los espectros obtenidos es una ruta importante para obtener la brecha de energía en semiconductores (E_g). Kubelka y Munk propusieron originalmente un modelo para describir el comportamiento de la luz en una muestra dispersante de luz:

$$-di = -(S + K)idx + Sjdx \quad (3)$$

$$-dj = -(S + K)jdx + Sidx \quad (4)$$

i y j son las intensidades de la luz que viaja dentro de la muestra hacia sus superficies iluminadas y no iluminadas, respectivamente; dx es el segmento diferencial a lo largo del camino de la luz; S y K son los denominados coeficientes de dispersión y absorción K-M, respectivamente. El modelo se cumple cuando el tamaño de partículas es comparable o menor que la luz de onda incidente.

Para casos donde la muestra es infinitamente gruesa, el grosor y el porta muestra no tiene influencia en el valor de reflectancia la ecuación de Kubelka-Munk en cualquier longitud de onda se convierte en la ecuación n.

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (5)$$

Esta función conocida como función de reemisión o de Kubelka-Munk donde $R_{\infty} = R_{Muestra}/R_{Estandar}$ en la estructura de bandas la banda prohibida E_g y el coeficiente de absorción α de un semiconductor de banda prohibida directa están relacionadas por la ecuación n.

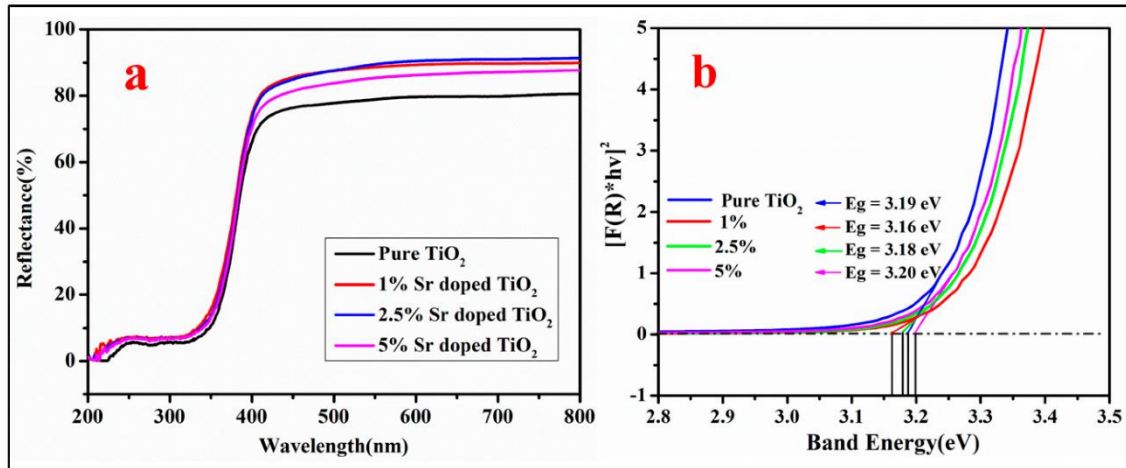
$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (6)$$

donde α es el coeficiente de absorción lineal del material, $h\nu$ es la energía del fotón y C_1 es una constante de proporcionalidad. Cuando el material se dispersa de manera perfectamente difusa, el coeficiente de absorción K-M K se hace igual a 2α ($K=2\alpha$). En este caso, considerando el K-M coeficiente de dispersión S como constante con respecto a la longitud de onda, y utilizando la función de remisión en la ecuación--5 obtenemos la ecuación 6.

$$(F(R_{\infty})h\nu)^2 = (h\nu - E_g) \quad (7)$$

Figura 6.

Espectro de reflectancia de TiO₂ puro y dopado con Estroncio y estimación de la Brecha de energía prohibida Eg.



Obtenido de: (Fazil & Ahmad, 2023)

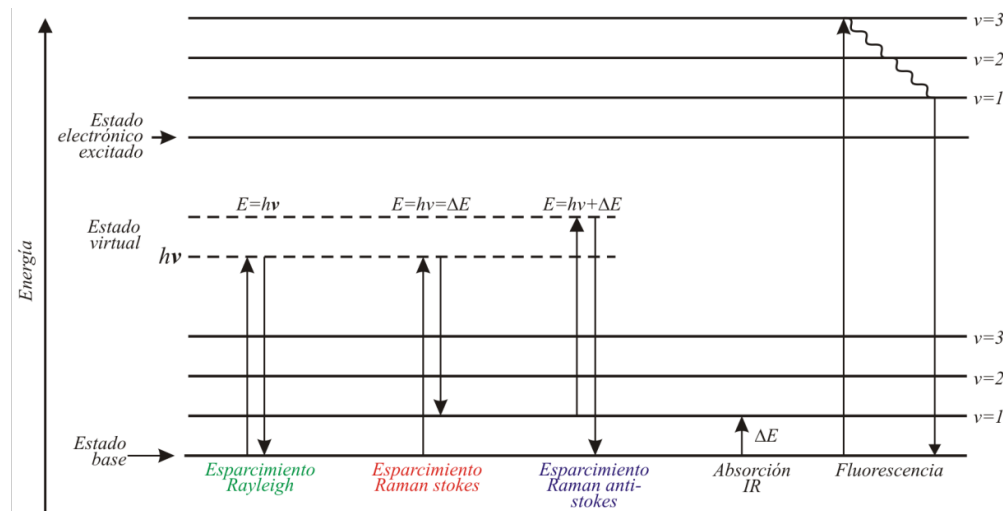
Finalmente obteniendo $F(R_{\infty})$ de la ecuación 4 y graficando se puede extraer la banda prohibida E_g de muestras en polvo (Morales et al., 2007). Se puede apreciar en la figura 6 la estimación de la brecha de energía E_g para muestras de TiO₂ puras y dopadas con Estroncio

2.7.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica en la cual se utiliza la interacción de la luz con la materia para obtener información de la composición de la muestra, esta técnica es el resultado de la dispersión de la luz y proporciona información de los modos vibracionales y rotacionales, dando como resultado una frecuencia menor comparada con la frecuencia que vibran las moléculas, el proceso de excitación Raman lleva al electrón de un estado inicial a un estado virtual que no necesariamente coincide con un estado propio de la molécula (Figura 7).

Figura 7.

Salto energético de un electrón, en su decaimiento se emiten tres fotones dando lugar a los esparcimientos Rayleigh, anti-Stokes y Stokes

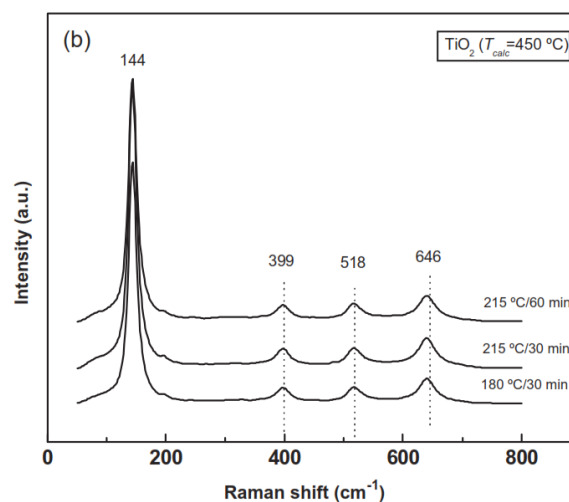


Obtenido de: Ramos et al., 2013

Las aplicaciones de esta técnica espectroscópica son muy amplias en la ciencia de nanomateriales es una herramienta utilizada para caracterizar materiales obteniendo información de los modos vibracionales intra e intermoleculares, así como información del tamaño, longitudinal y radio, el dopaje de impurezas en un material también es posible observarlo con esta técnica espectroscópica (Ramos et al., 2013b).

Figura 8.

Espectrograma Raman del Dióxido de Titanio sintetizado con una temperatura de calcinación de 450 °C y asistido por microondas.



Obtenido de Esquivel et al., 2013

2.7.4. Espectroscopia FTIR

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) utiliza el espectro infrarrojo para recoger información de grupos funcionales de una molécula a través de la determinación de la frecuencia vibracional y estado vibracional de los enlaces, el espectro vibracional obtenido por esta técnica es una propiedad única y característica de cada molécula.

En los espectrofotómetros FTIR una onda de interferencia interactúa con la muestra, esta onda es producida en un interferómetro la cual es deprecionada por la muestra y analizada por una computadora para recolectar y almacenar la información para presentar al final la Transformada de Fourier (Rojas, 2016).

El espectro infrarrojo está comprendido entre el infrarrojo cercano, medio y lejano, las ondas que componen este espectro se asocian generalmente al calor que producen los cuerpos. Cuando la radiación infrarroja es absorbida o emitida por las moléculas, ésta cambia su movimiento rotacional-vibracional excitando los modos de vibración de una molécula a través de un cambio del momento dipolar esto solo sucede cuando la energía de incidencia es igual a la energía de vibración de la molécula, la espectroscopia infrarroja resulta útil para el estudio de estados energéticos de moléculas con la simetría adecuada absorbiendo o emitiendo fotones en el rango infrarrojo. (Peña, 2023)

2.8. Celdas sensibilizadas por Colorante

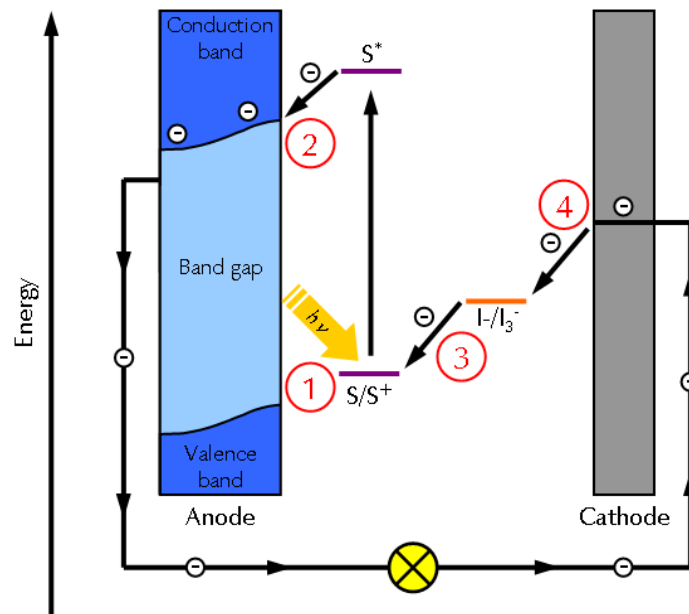
Las celdas tipo Gratzel también conocidas como celdas sensibilizadas por colorantes son tipo de células en las que el colorante tiene un papel muy importante el cual es la encargada de absorber los fotones y excitar electrónicamente emitiendo un electrón al ánodo si su energía es superior a la de la banda de conducción del semiconductor.

Los electrones en la banda de conducción viajan al cátodo como resultado se obtiene una corriente eléctrica, el electrolito funciona como donante de electrones y este se regenera con el contra electrodo. Por eso podemos decir que una celda solar puede componerse mínimamente por un fotoelectrodo (ánodo) contraelectrodo (cátodo) semiconductor (p.ej. TiO₂ o ZnO), colorante y electrolito. Para mejorar este tipo de celdas solares se pueden mejorar por medio de modificaciones en la estructura de materiales, por ejemplo, los

semiconductores podrían doparse, utilizar heterouniones, o materiales de soporte, con el fin de mejorar el transporte de cargas y evitar recombinaciones de electrones con huecos.

Figura 9.

Esquema de funcionamiento de celdas sensibilizadas por colorante.



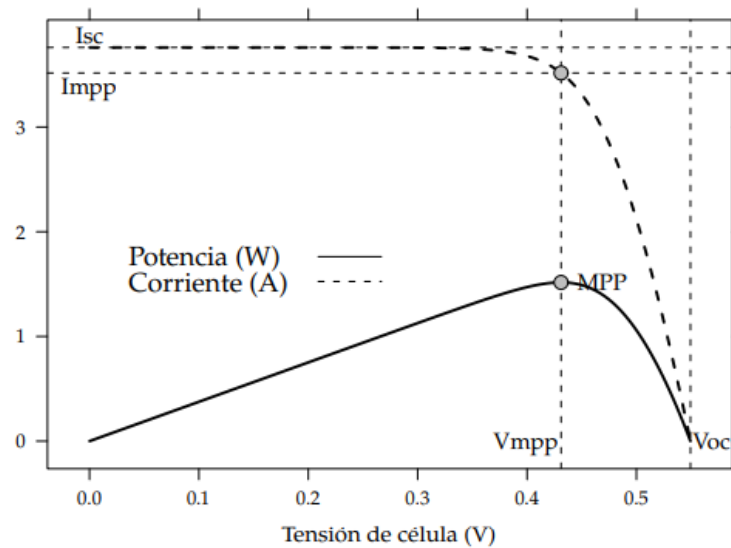
2.9. Caracterización de Celdas Solares

Las celdas solares se caracterizan por sus curvas de corriente y voltaje, la corriente en una celda solar se compone por corrientes a oscuras y fotocorrientes que dependen de las que se aplican en las terminales. Cuando se aplica tensión nula se dice que la celda se encuentra en cortocircuito generalmente a este término se le conoce como corriente de cortocircuito I_{sc} , la corriente permanece casi constante hasta las cercanías del valor de tensión en el que la celular comienza a conducir a partir de este punto la corriente disminuye abruptamente hasta alcanzar un valor nulo en este punto la corriente a oscuras y la fotocorriente quedan compensadas este estado de la célula se conoce como voltaje en circuito abierto V_{oc} el comportamiento de la corriente se describe en la ecuación 8.

$$I = I_{sc} \left[1 - \exp\left(\frac{e(V_{oc} - V)}{mkT_c}\right) \right] \quad (8)$$

Figura 10.

Curva característica de Corriente vs Voltaje de celdas solares



En la figura 10 se aprecia la curva característica de una célula solar (línea negra punteada) la potencia máxima de la célula solar (línea negra), aparece un punto máxima potencia MPP la cual está definida por $\frac{dP}{dV} = 0$. La potencia en este punto se denomina potencia nominal $P_{mpp} = I_{mpp}V_{mpp}$.

Otro término de importancia es el factor de forma este término se define por la ecuación

$$FF = \frac{I_{mpp}V_{mpp}}{I_{sc}V_{oc}} \quad (9)$$

En la figura 11 vemos dos rectángulos uno de color verde y otro de color azul el área de los rectángulos son el producto de $I_{sc}V_{oc}$ y $I_{mpp}V_{mpp}$ respectivamente. Su valor, normalmente comprendido entre 0,7 y 0,8, varía poco de unas células a otros.

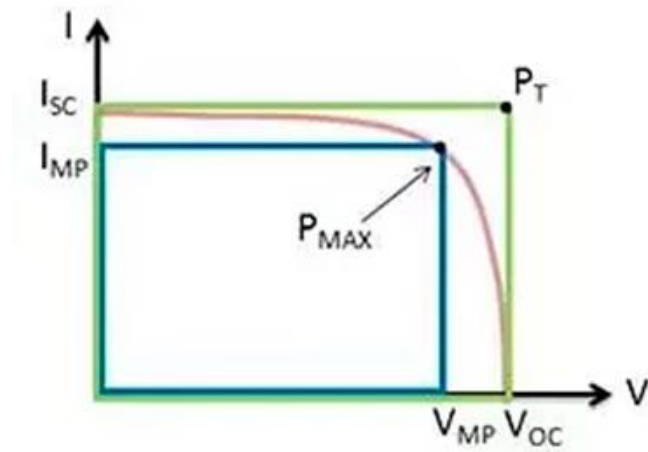
La eficiencia de la célula se puede cuantificar con la eficiencia de conversión según la ecuación.

$$\eta = \frac{I_{mpp}V_{mpp}}{P_L} \quad (10)$$

Donde P_L representa la potencial luminosa que incide en la célula. Este valor de eficiencia se corresponde al caso en el que el acoplamiento entre la carga y la célula permite a ésta trabajar en el punto de máxima potencia.

Figura 11.

Diagrama de corriente y voltaje para estimar el factor de forma (FF) y la potencia máxima de la celda solar



CAPÍTULO III

DISEÑO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo presentamos los métodos de síntesis de las nanopartículas de TiO_2 puras y Dopadas con Cobre (Cu), preparación de celdas solares sensibilizadas por colorantes por el método serigrafiado, caracterización de las nanopartículas por técnicas analíticas como difracción de rayos-X DRX, espectroscopia Raman, espectroscopia FTIR y espectroscopia UV-Vis por Reflectancia Difusa y finalmente se describe las condiciones de medidas de la eficiencia de las celdas obtenidas con un simulador solar.

3.1. Síntesis de Dióxido de Titanio puro y Dopado con Cobre

La síntesis del TiO_2 se realizó por el método sol gel se preparó una mezcla de 2-propanol con ácido acético, esta mezcla sirvió para disolver la sal de nitrato de cobre con diferentes pesos molares por un tiempo de 10 minutos, esto es sumergido en un agitador ultrasónico a temperatura ambiente después de los 10 minutos se agregó el isopropanol manteniendo un pH ácido seguido de esto se agrega el agua por goteo donde se obtuvo una suspensión coloidal o gel, este gel se llevó a un proceso de secado a una temperatura de 50°C , previo a un proceso de calcinado para obtener TiO_2 cristalino se analizó por TGA/DSC para encontrar la temperatura de calcinación óptima. Por lo que se calcino a 390°C para obtener TiO_2 cristalino (Figura 12).

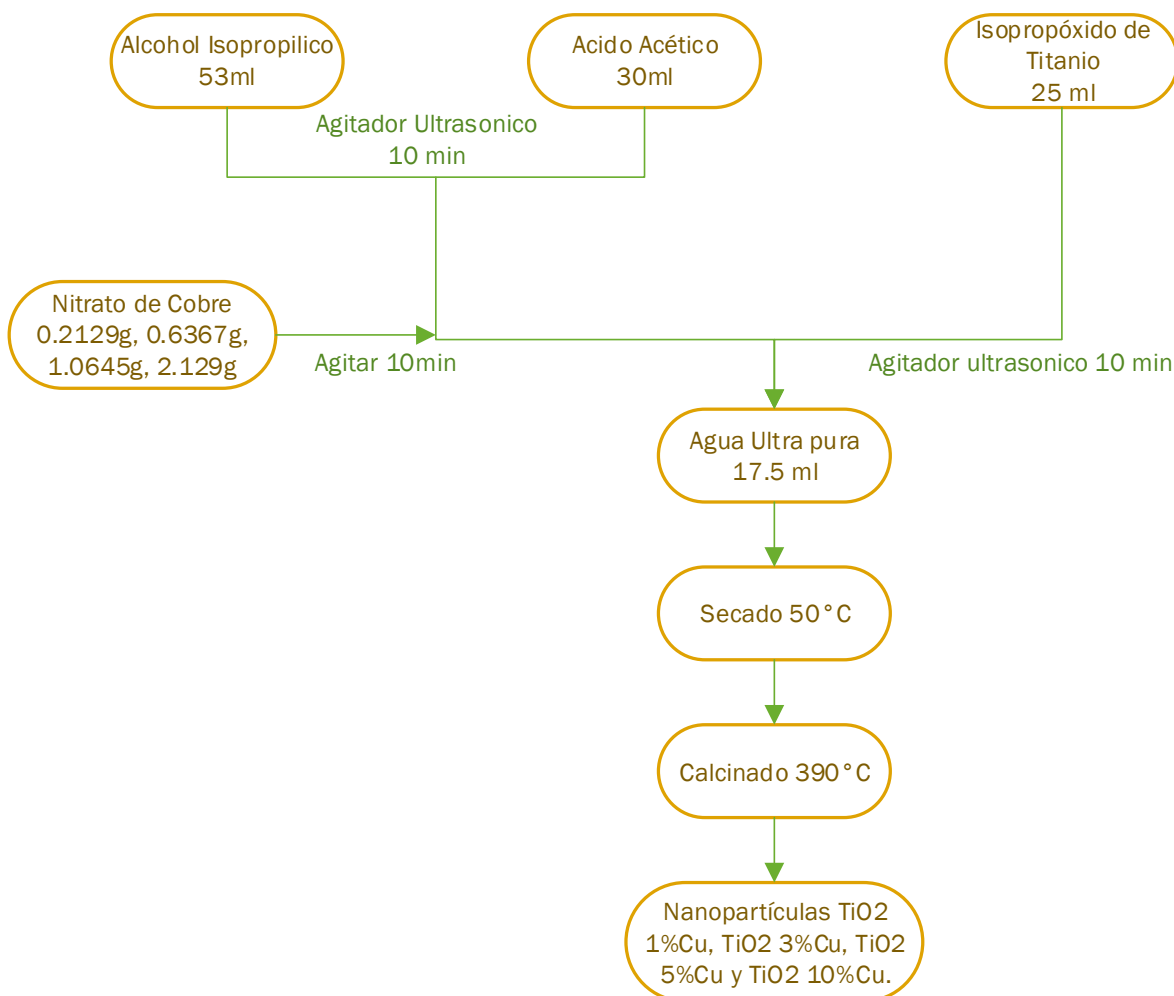
3.2. Preparación de celdas solares sensibilizadas por colorantes

Para la fabricación de la celda se tiene preparado un substrato de ITO, el cual se cortó en trozos de 1.5cm x 2cm debido a que la placa completa del ITO es de 10 cm x 10 cm. El cual fue lavado con agua ultra pura y 2propanol por 3 veces usando un limpiador ultrasónico con el fin de eliminar impurezas que resulten del proceso de corte. El método de deposición de la película que se conoce como screen printing o serigrafiado, se partió elaborando una pasta impermeable como se aprecia en la Figura 13. Las nanopartículas de TiO_2 se mezclaron con ácido acético en un mortero para uniformizar, seguido de esto se agregó surfactante como el tritón X y se agitó hasta tener una pasta uniforme. Sobre el substrato se colocó una cinta y se agregó la pasta impermeable y se deslizó una para depositar las partículas sobre todo el substrato. Una vez depositado se llevó a proceso térmico de a 400°C por 30 minutos con el fin de fijar las partículas al substrato. Se sumergió la película de TiO_2 sobre un colorante N719 y se unió con su contra electrodo

al cual se le depositó una pasta de Platino con el mismo método como se aprecia en el diagrama de la figura 13. Al final se obtuvo una celda solar de TiO_2 puro y dopado con Cobre. Se prepararon un total de 15 celdas, 5 celdas con una capa de las partículas, otras 5 con dos capas y otras 5 con 3 capas según el diseño de la investigación.

Figura 12.

Diagrama de síntesis del TiO_2 puro y dopado con Cobre por el método Sol-Gel asistido por ultrasonido.



3.3. Caracterización del TiO_2 y $\text{TiO}_2-x \text{Cu}$, $x= 1\%, 3\%, 5\%$ y 10%

3.3.1. Análisis Térmico Simultáneo (DSC/TGA)

El comportamiento térmico de muestras sin calcinar se analizó con un equipo de análisis térmico simultáneo TGA/DSC SDT650 (TA Instruments) ubicado en el laboratorio del proyecto “Estudio de materiales ferroeléctricos (BiFeO_3 y $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$) y su aplicación en celdas solares”. Donde se realizó un barrido

térmico desde la temperatura ambiente 25°C hasta los 900°C con una rampa de 20°C/ min con una atmósfera de Nitrógeno.

Figura 13.

Diagrama de preparación de celda solar de TiO₂ sensibilizada por colorante

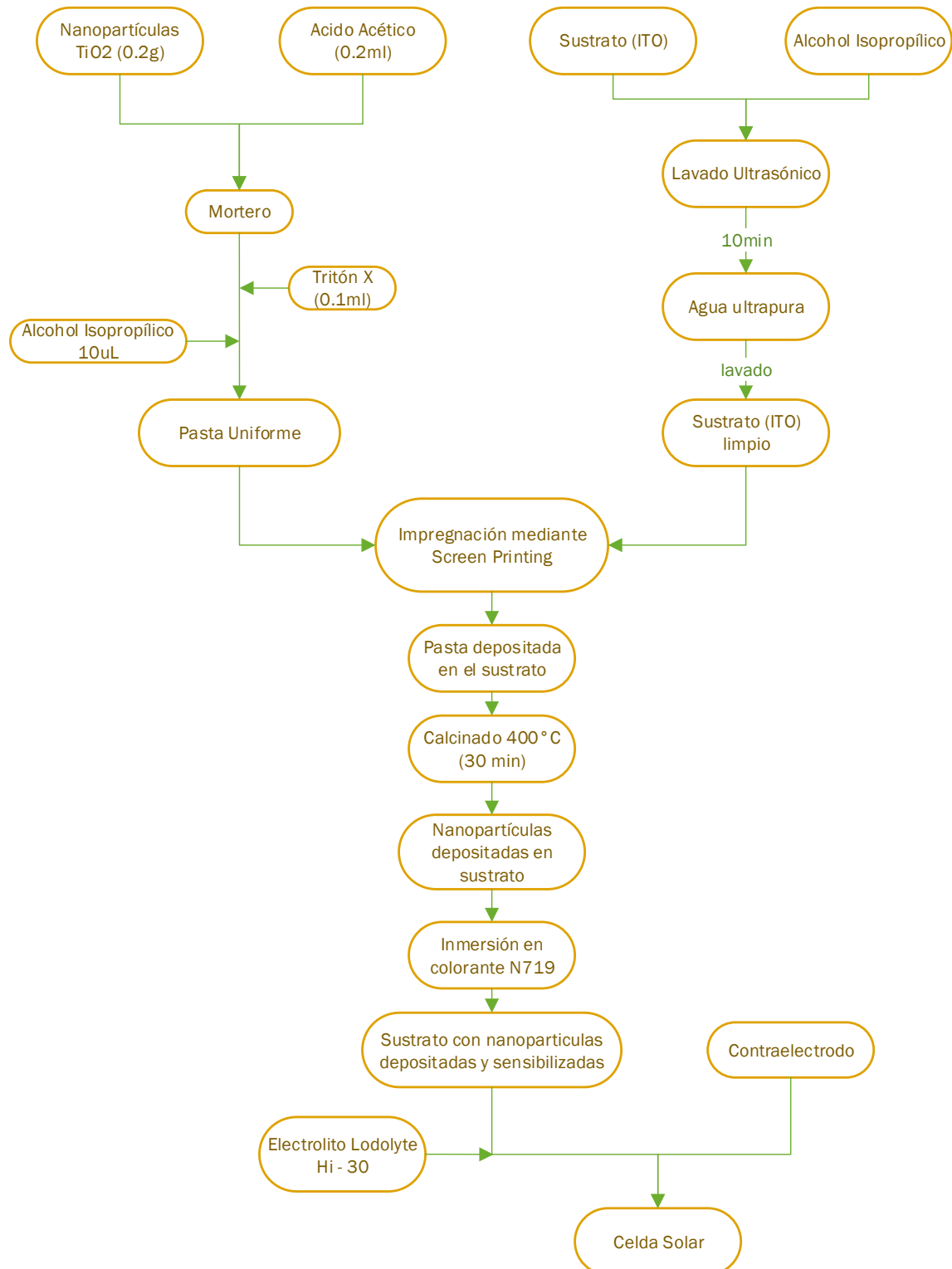
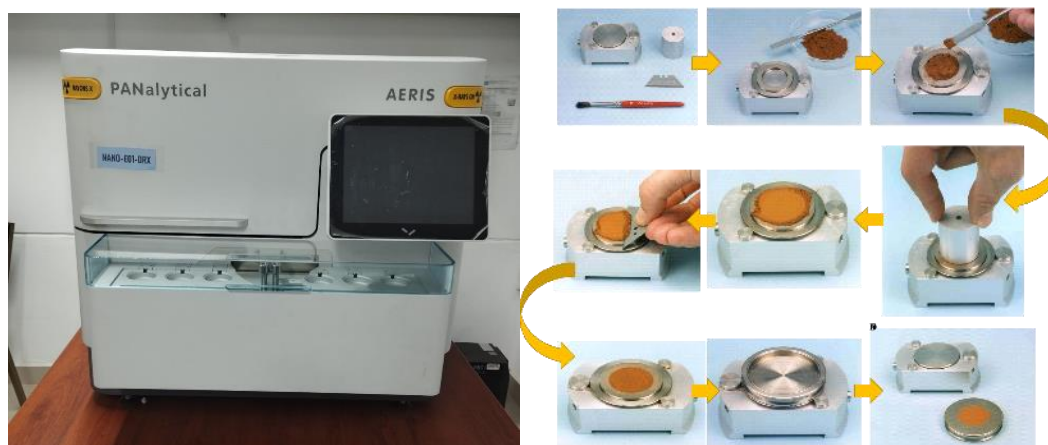


Figura 14.

Analizador Térmico Simultáneo TGA/DSC modelo SDT650

**Figura 15.**

a) Difractómetro de rayos-X Modelo Aries, b) método de preparación de muestra para analizar muestras en polvo



3.3.2. Análisis Estructural por Difracción de Rayos X

El análisis estructural de las muestras se realizó por la técnica de difracción de rayos X en polvos, el equipo ubicado en el laboratorio de Nanotecnología (NanoLab) FAIN-UNJBG, el difractómetro modelo AERIS Research de PANalytical (Malvern Panalytical Ltd.a., Almedo, Países Bajos) con un tubo de Cobre que genera los rayos X operada a 40 kV y 15 mA, con longitud de onda

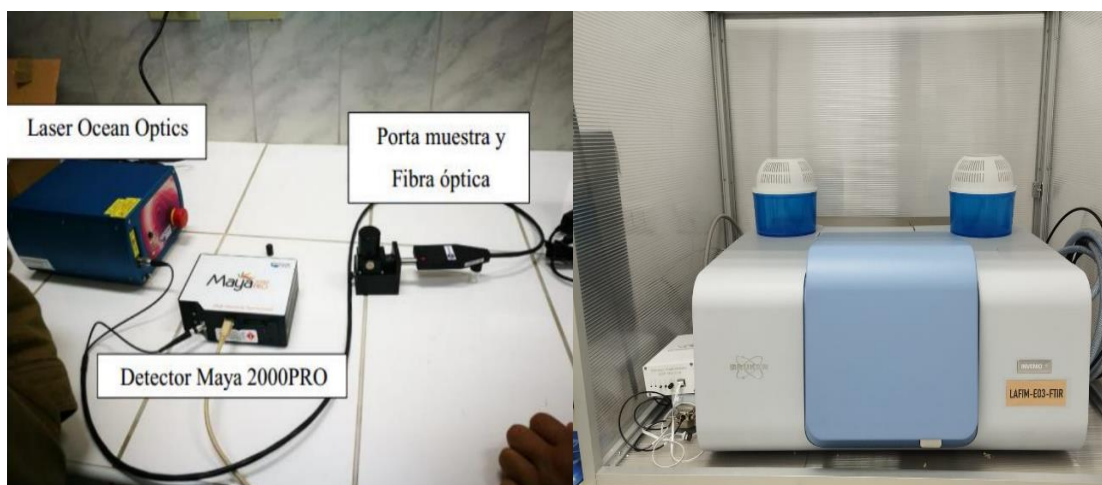
($\lambda_{Cu\alpha}=1.5406 \text{ \AA}$), usando el software XDRMP creator se configuraron los siguientes parámetros: ángulo de inicio 10.0064° ángulo de Finalización 79.9884° con un paso de 0.011. El proceso de preparación de las muestras se parecía en la figura 15.

3.3.3. Análisis vibracionales (Raman-FTIR)

La caracterización vibracional del Dióxido de Titanio puro y dopado se realizó por espectroscopia Raman usando un espectrómetro Ocean Optics ubicado en el laboratorio de Nanotecnología (NanoLab) FAIN-UNJBG, este equipo modular consta de una fuente de laser verde con longitud de onda 532nm con una potencia de 100mW, un detector Maya2000PRO con límite de 60000 cuentas y un porta muestras. El detector está conectado a una laptop con la cual se configuró los siguientes parámetros, tiempo de integración (5s), número de escaneos (3), y luz continua (5 us), y la medida se realizó desde los 100 hasta los 900 cm^{-1} . Por otro lado, se caracterizó la estructura molecular por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) ubicado en el laboratorio de investigación de la escuela de física Aplicada FACI-UNJBG, se realizaron las medidas con equipo Bruker Invenio R (Bruker, Ettlingen, Alemania) con un dispositivo ATR de Platinum las medidas se realizaron desde los 400 a 4000 cm^{-1} con una resolución de 1.92854 cm^{-1} .

Figura 16.

a) Espectrómetro Raman Maya 2000pro, b) espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier FTIR.



3.3.4. Análisis de las propiedades ópticas (UV-Visible)

Se midieron los espectros de reflectancia difusa de las muestras puras y dopadas con espectrómetro UV-Visible ubicado en el laboratorio de Nanotecnología (NanoLab) FAIN-UNJBG de la marca Thermo Scientific modelo evolution 220 con una esfera de integración hueca ISA220 la esfera tiene un diámetro de 60 mm con espectralon con reflectancia > 99% y un fotodiodo de silicio 10mm x 10mm como detector. Previo a realizar las medidas se midió el blanco con una celda de referencia, del mismo material que la esfera.

Figura 17.

Espectrómetro Ultravioleta-Visible con esfera de integración.



3.4. Evaluación de Celdas Solares

Las celdas solares se caracterizaron a temperatura ambiente utilizando un sistema de prueba fotovoltaica (Sciencetech INC, Londres, ON, Canadá) equipado con un medidor de fuente Keithley (2400, Keithley, Cleveland, OH, EE. UU.). El simulador solar cuenta con una potencia 100 mW/cm^2 , el sistema se calibró con una celda de silicio típica.

Figura 18.
Simulador solar para analizar eficiencia de células Solares sensibilizadas por colorantes.



CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el capítulo 4 presentamos el análisis del análisis del Xero-Gel, por análisis térmico simultáneo con el fin de estimar la cantidad de masa después del proceso de calcinación, calorimetría diferencial de barrido para encontrar la temperatura de transición de fase para obtener TiO_2 cristalino, las nanopartículas de TiO_2 se analizaron por difracción de rayos X, los difractogramas se indexaron con la base de datos de Crystallographic Open Data COD y se analizaron por el método de Rietveld, se analizaron las propiedades vibracionales por espectroscopia Raman y espectroscopia FTIR, se estimó la brecha de banda prohibida de las nanopartículas por el Método de Tauc.

4.1. Análisis del Xero-Gel por DSC-TGA

Las figuras 19 y 20 muestran los resultados del análisis térmico simultáneo que se realizó a la xero-gel obtenido por síntesis del TiO_2 puro y dopado, el gel obtenido fue secado a 90°C aproximadamente por 2 días con el fin de eliminar la humedad de la muestra, así como lograr la volatilización de compuestos orgánicos y alcoholes provenientes de los reactivos utilizados descritos en el diagrama de flujo de la síntesis. Podemos apreciar en la figura 19 de termogravimetría vemos un comportamiento escalonado de las muestras de TiO_2 puro y Dopado con cobre, este comportamiento se asocia a que aún se encuentra un buen porcentaje de compuestos carbonosos además de humedad asociada a agua molecular en el Xero Gel, el proceso I se asocia a la evaporación de alcoholes como el 2 propanol y agua molecular que pudo absorber la muestra, el proceso II se puede asociar al ácido acético a partir del tercer proceso de aprecia una tendencia lineal de las muestras debido a que empieza un proceso de cristalización y transiciones de fase del TiO_2 . Estimándose que se obtiene entre el 55y 58% del material resultante de la calcinación, con excepción del TiO_2 puro que se precia una caída mayor cerca al 33% de material final.

Las curvas de calorimetría diferencial de barrido muestran 2 picos endotérmicos ubicados cerca 150°C , 350°C además de dos picos exotérmicos cerca de 250°C y 450°C . los picos endotérmicos se puede asociar los procesos de absorción de calor que requiere el Xerogel para la volatilización de compuestos orgánicos, el pico exotérmico ubicado a 450°C se puede atribuir a una transición inmediata de cambio de fase amorfa a anatasa,

también se puede apreciar que a medida que se aumenta la temperatura hay un pico muy sutil a 550°C que corresponde a un proceso de crecimiento cristalino, estos puede concordar a que el cobre inhibe el crecimiento del tamaño de cristalito del material.

Figura 19.

Curvas de análisis Termogravimétrico de Xero-gel TiO_2 puro y dopado con Cobre para una atmósfera de nitrógeno.

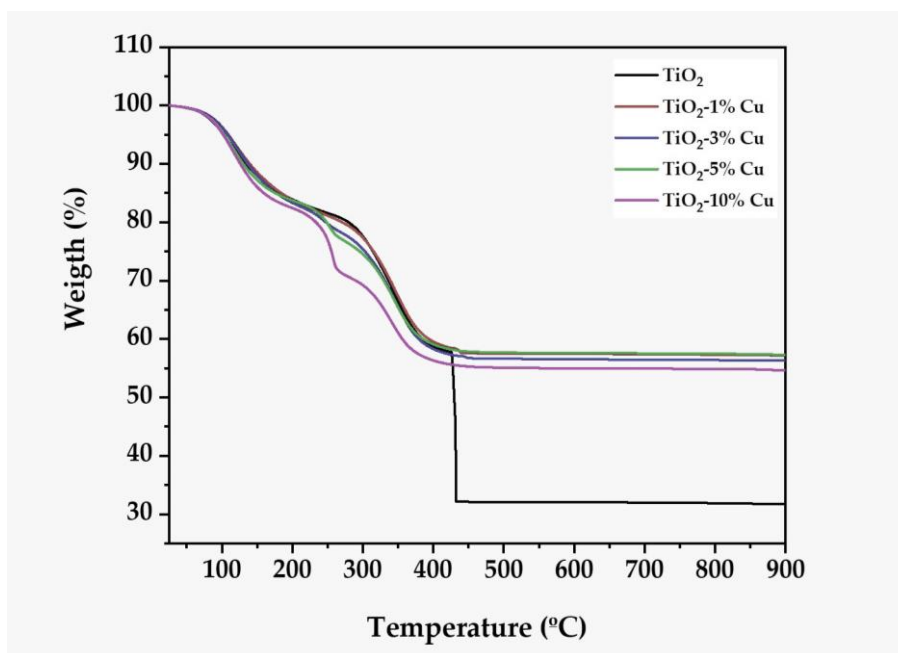
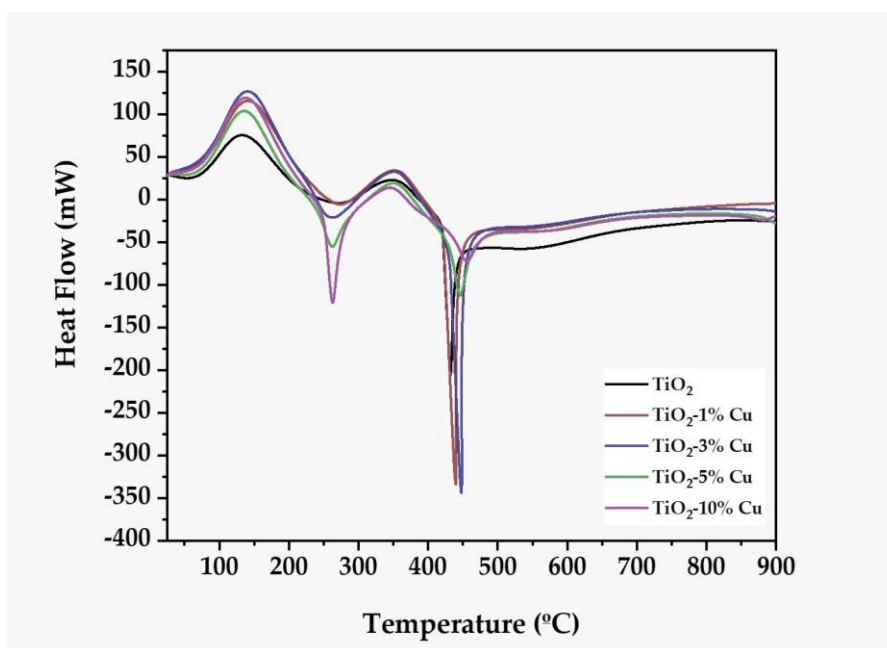


Figura 20.

Curvas de calorimetría diferencial de Barrido Xero-gel TiO_2 puro y dopado con Cobre.

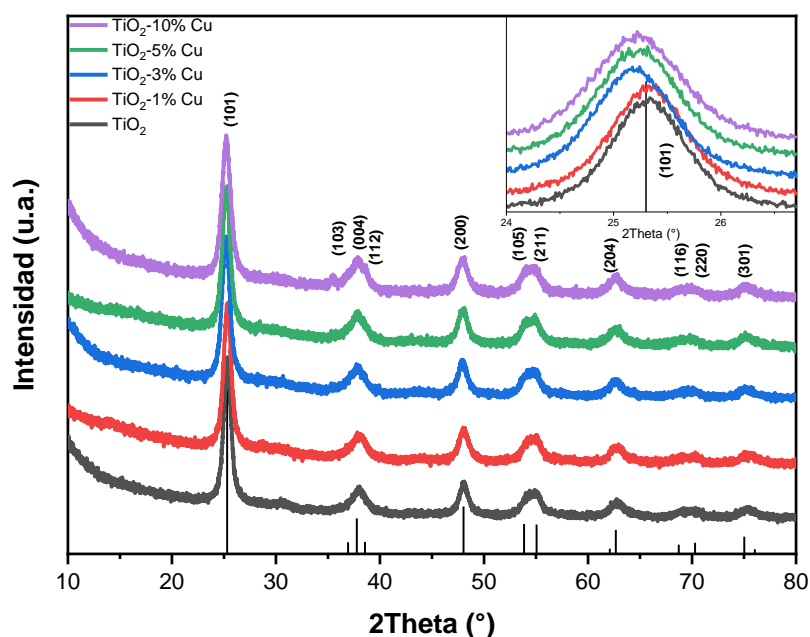


4.2. Análisis estructural de nanopartículas de TiO_2 puro y Dopado con Cu

Las nanopartículas de dióxido de Titanio se analizaron por difracción de rayos X, los resultados se muestran en la figura 21, se realizó la identificación de fase usando el software HighScore y la base de datos COD (Código: 7206075), las muestras de Dióxido de Titanio TiO_2 pura y dopada con Cobre Cu mostraron una estructura tetragonal con grupo espacial **I 41/a m d**, el patrón muestra un pico principal cerca al Angulo 25.3° este corresponde al plano cristalográficos (101). Vemos en la figura 21b que el pico principal del TiO_2 dopado con Cobre muestra un desplazamiento hacia la izquierda, esto se puede atribuir a la distorsión que generan los cationes del Cobre en la estructura cristalina ya que el radio iónico de cobre es de 0.73 \AA mientras que el titanio tiene un radio iónico de $0,68 \text{ \AA}$.

Figura 21.

Difractogramas de muestras TiO_2 Puro y Dopada con Cobre con diferentes concentraciones.

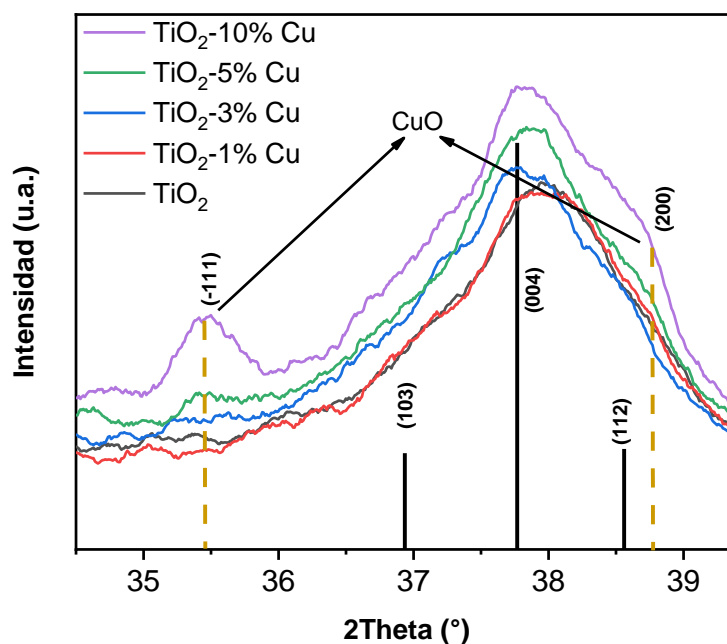


La anatasa es la única fase que se logró identificar para muestras de TiO_2 puro y TiO_2 dopado al 1,3,5% mientras que en la muestras TiO_2 dopado al 10% se encuentran en una fase secundaria que corresponde al óxido de cobre, en los difractogramas podemos apreciar entre los ángulos 35° y 40° vemos tres picos de difracción característicos de la anatasa los cuales corresponden a los planos (103), (004) y (112) sin embargo a la muestra que tiene 10% de Cobre se puede identificar dos picos de difracción adicionales. En la

figura 22 vemos que uno se ubica alrededor de 35.5° mientras que vemos una asimetría en la región comprendida entre 38.5 y 39° allí se ubica el segundo pico correspondiente a la fase del cobre COD (Código: 9016326).

Figura 22.

Difractograma entre la región de 34.5° y 39.5° donde se identifica la fase de óxido de Cobre CuO.



Se realizó el refinamiento Rietveld de los difractogramas para obtener los parámetros estructurales de las muestras de los polvos, el resultado se resume en la tabla 2. Al aplicarla la fórmula de Scherrer al pico principal (101) se parecía una reducción en el tamaño de cristalito. Además, se encontró que la muestra con 10% de Cobre tiene un 98.56% de fase Anatasa mientras que el óxido de cobre representa el 1.44%

Tabla 4.

Parámetros estructurales de TiO₂ puro y Dopado con Cobre obtenidos por el método Rietvelt.

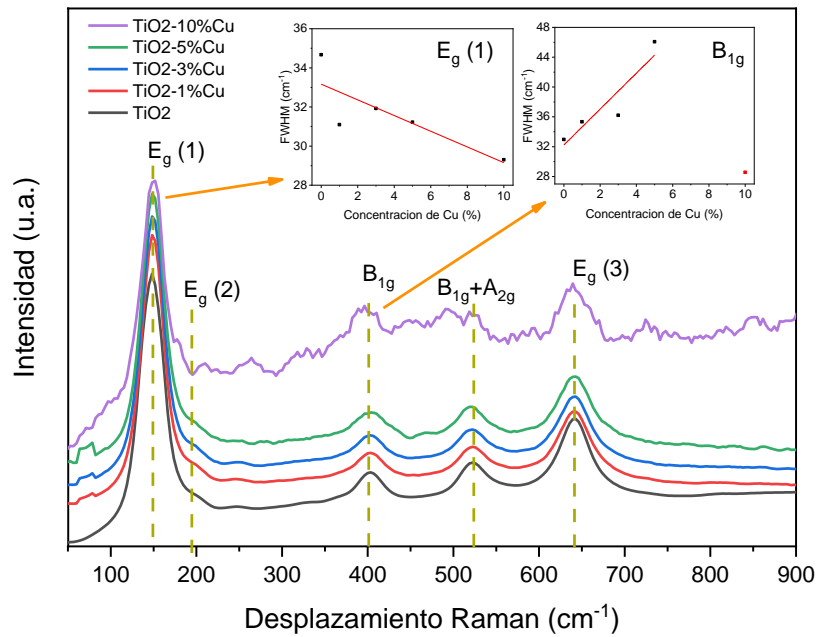
Parámetros estructurales	Muestra				
	TiO ₂	TiO ₂ -1%Cu	TiO ₂ -3%Cu	TiO ₂ -5%Cu	TiO ₂ -10%Cu
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Grupo espacial	I 41/a m d	I 41/a m d	I 41/a m d	I 41/a m d	I 41/a m d
a=b(nm)	3.7877	3.7902	3.7849	3.7884	3.785585
c(nm)	9.4744	9.4730	9.4620	9.4932	9.468588
α=β= γ (°)	90	90	90	90	90
V (nm³)	135.9274	136.082	135.550	136.2440	135.691
D₍₁₀₁₎ (nm)	9.83453	9.45035	9.09429	8.90975	8.03955
Rexp(%)	14.1	13.2	14.4	16.1	15.07
Rp(%)	16	13.5	15.1	20.5	16.8
Rwp(%)	12.6	11.9	12.5	14.2	12.8
X²	0.8001	0.8049	0.7577	0.7740	0.722

4.3. Análisis vibracional de TiO₂ puro y Dopado con Cobre

Los análisis de espectroscopia Raman de las nanopartículas de TiO₂ puras y dopadas con Cu muestran un comportamiento característico de Dióxido de Titanio podemos identificar 6 bandas Eg(1) (147cm⁻¹), Eg(2) (196cm⁻¹), B_{1g} (402cm⁻¹), Eg(3) (641cm⁻¹) y la banda B_{1g} +A_{2g} (521cm⁻¹) esta última se compone de 2 bandas, todas ellas se le atribuyen a la fase Anatasa (ver figura 23). Si apreciamos claramente, vemos que el espectro de la muestra de TiO₂ -10% Cu tiene mucho ruido esto se puede atribuir a la presencia de pequeñas cantidades de CuO sabiendo que el este compuesto es de alto grado de fotoluminiscencia ya que el láser aplicado tiene una longitud de onda de 532nm (verde), la Banda principal Eg1 muestra una reducción en la intensidad y también vemos que la anchura a media altura (FWHM) tiene una tendencia de disminución por último la banda muestra un ligero desplazamiento hacia números de onda mayores.

Figura 23.

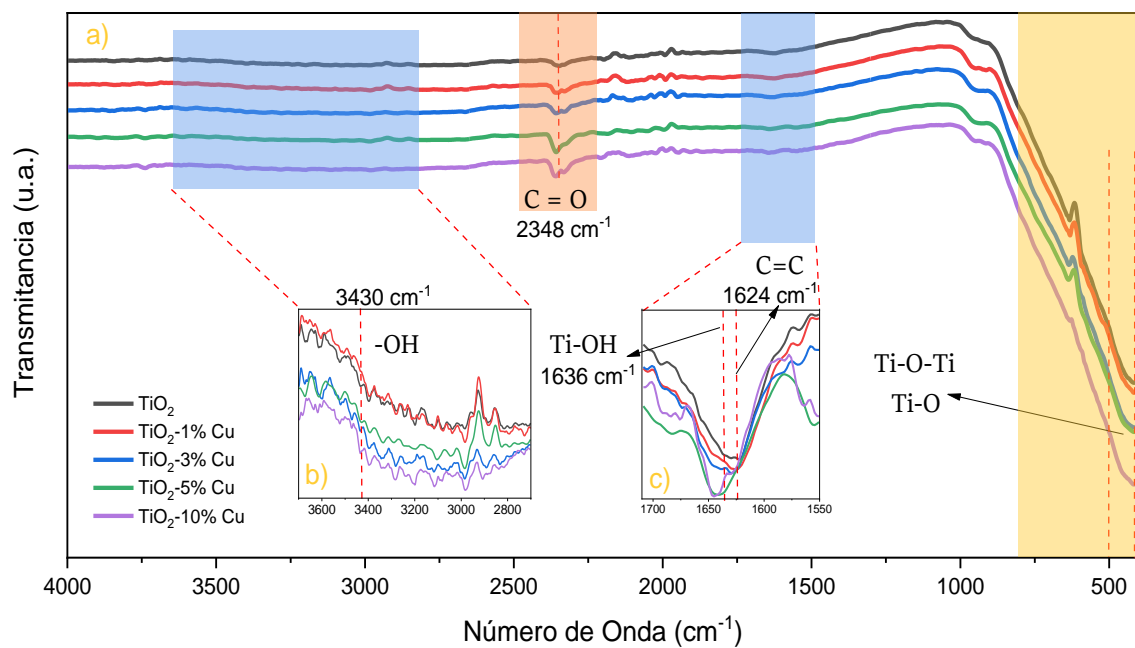
Espectro Raman de TiO₂ Puro y Dopada con Cobre con diferentes concentraciones.



Nota. a) Tendencia de la FWHM para el modo E_g(1) y b) tendencia de la FWHM para el modo B_{1g}

Figura 24.

Espectro infrarrojo de TiO₂ Puro y Dopada con Cobre con diferentes concentraciones.



Los resultados de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier se aprecian en la figura 24 como podemos ver los 5. Vemos dos regiones en la figura 24 la región de rojo se puede asociar la presencia de grupos carboxilo (Ahmadiasl et al., 2022), estos se pueden relacionar la presencia de muy pequeñas cantidades de carbonos, la presencia de estos grupos se pueden asociar a la adsorción de CO₂ de la atmósfera o residuos que después del proceso de síntesis en la estructura del material (Rajamannan et al., 2014) además que se aprecian, estas bandas aumentan sus intensidad con respecto al incremento de cobre. En la región de amarillo comprendida entre 1000 cm⁻¹ y 400cm⁻¹ podemos apreciar que se encuentra bandas del tipo Metal-Oxígeno como Ti-O y Ti-O-Ti características del óxido de Titanio que son estiramiento de los enlaces están ubicadas aproximadamente entre números de onda 400cm⁻¹ y 500cm⁻¹ (Chougala et al., 2017). También podemos apreciar algunas bandas con baja intensidad, la primera asociada a estiramiento de Ti-OH (ver figura 24c) y se pueden observar vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas del grupo hidroxilo (-OH) grupo de moléculas de agua en la atmósfera (Al-Oubidy & Kadhim, 2019).

4.4. Espectros de reflectancia y estimación de la brecha de banda prohibida

La figura 25 con los espectros UV-vis de reflectancia difusa muestra que TiO₂ puro tiene un comportamiento característico donde vemos que el material tiene mayor absorción en la región ultravioleta desde los 200nm hasta los 380nm y se aprecia un borde de absorción entre 380nm y 400nm, por otro lado las muestras dopadas desde el 1% hasta el 5% tienen un comportamiento característico al TiO₂ en la región ultravioleta, pero vemos que su borde de absorción se va ampliando hasta los 550nm a partir de los 570nm empieza a tener una región de absorción e luz adicional que continúa y que tiene un máximo hasta los 780nm. Por otro lado, vemos que la muestra con 10% de cobre muestra un comportamiento que no es característico del cobre ya que alcanza un punto máximo de absorción hasta los 400nm y sigue una ligera distinción de la absorción de luz. Esto se puede atribuir a la formación del óxido de cobre que no logró ingresar en la estructura cristalina del TiO₂

Figura 25.

Espéctros de absorción de por reflectancia difusa de TiO₂ Puro y Dopada con Cobre con diferentes concentraciones

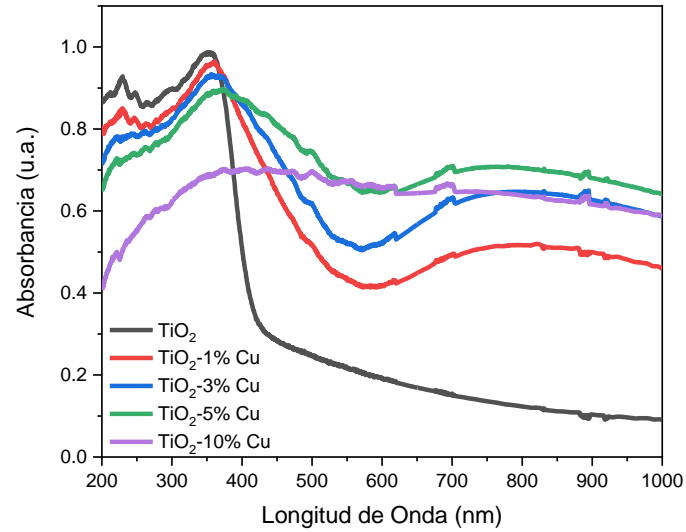
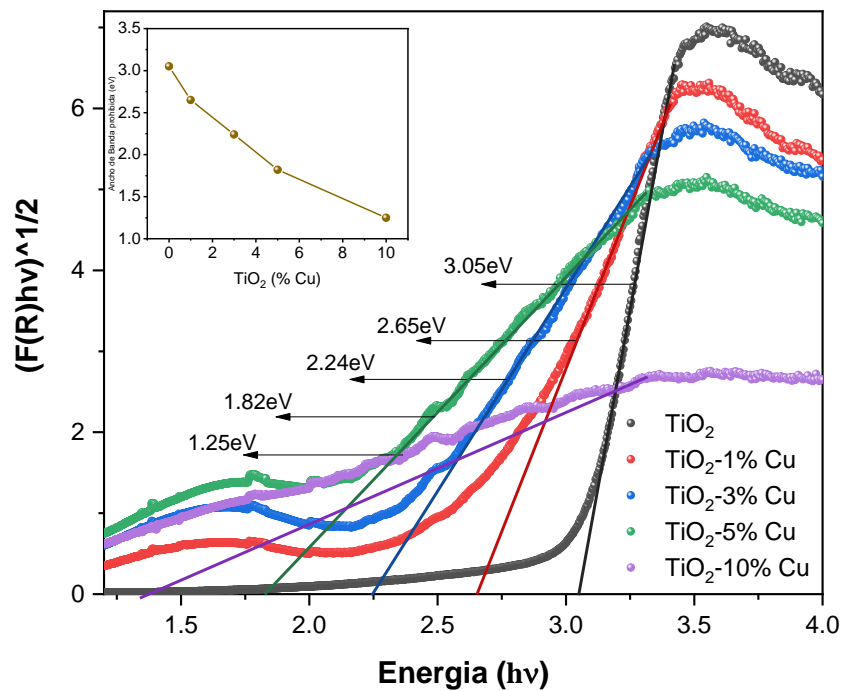
**Figura 26.**

Gráfico de Tauc para estima la brecha de energía prohibida para el TiO₂ Puro y Dopada con Cobre.

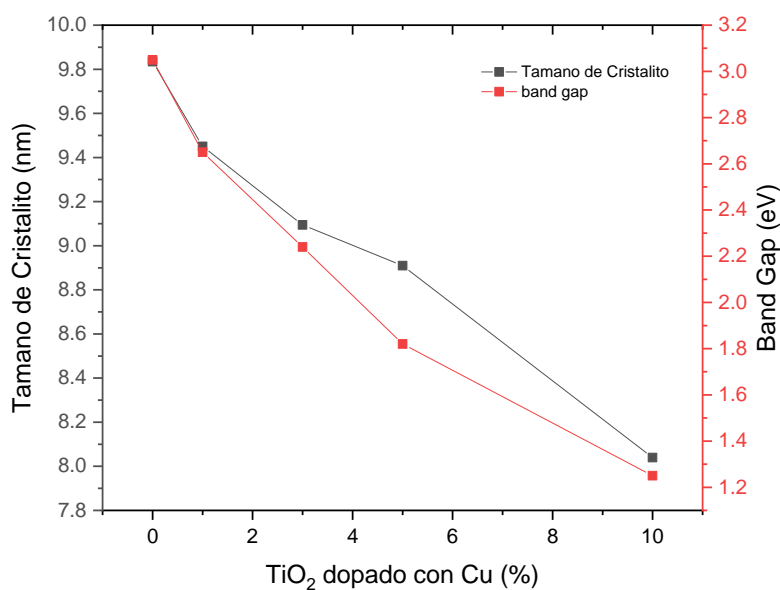


Se estimó de la brecha de banda prohibida de cada uno de los materiales usando la ecuación de Kubelka-Munk donde se encontró que el banda gap sufre una significativa variación de su brecha de energía prohibida que es correlativa con el incremento del porcentaje de cobre (figura 26).

Se estimó que el TiO_2 puro tiene una brecha de banda prohibida de 3.05 eV y las muestras con 1%, 3%, 5% y 10% tienen un banda gap de 2.65 eV, 2.24 eV, 1.82 eV y 1.25 eV respectivamente, esto se puede atribuir a que el cobre genera estados electrónicos intermedios en la banda prohibida, esto es reflejo de la introducción de cobre en la estructura ya que vemos un comportamiento similar en la reducción del tamaño de cristalino en la figura 27.

Figura 27.

Comparación de la brecha de energía prohibida E_g y tamaño de Cristalito D por efecto del dopante en la estructura de TiO_2 .



4.5. Evaluación de Celdas Sensibilizadas de TiO_2 pura y dopada

En la figura 28 vemos las curvas de corriente y voltaje de celdas solares sensibilizadas por colorante de nanopartículas de TiO_2 para diferente número de capas, la celda solar de una capa con una corriente de cortocircuito 83.1 μA y voltaje de circuito abierto 76.13 mV, la célula con dos capas tiene una corriente 13.0286 μA y voltaje en circuito abierto 198.09 mV y la célula con 3 capas tiene una corriente 116.317 μA y

voltaje en circuito abierto 222.77mV. Se calculó el factor de forma (FF) para 1 Capa, 2 Capas y 3 Capas siendo 0.21, 0,54 y 0.39 respectivamente.

Las celdas de TiO₂ dopado con Cobre Cu se aprecian en la figura 29, 30 y 31 para 1 capa, 2 capas y 3 capas respectivamente, en la figura 29 vemos que la muestra dopada al 1% de Cu muestra un comportamiento no tan característico de la celda solar, pero es la que tiene mayor corriente en la muestras dopadas de 1 capa superando a los dopajes de 3, 5, y 10% de Cu, también vemos en la figura 30 una reducción en la corriente y en el voltaje de la muestras dopadas con cobre para 2 capas al compararla con la celda de TiO₂ pura con 2 capas.

Por último, vemos en la figura 31 que la celda con 3 capas tiene bajos niveles de corriente con valores entre 1 a 1.5 μ A. En la tabla 3 podemos ver los parámetros eléctricos de las celdas construidas.

Figura 28.

Curvas de corriente y voltaje para células solares de TiO₂ sensibilidad por colorantes para diferentes capas.

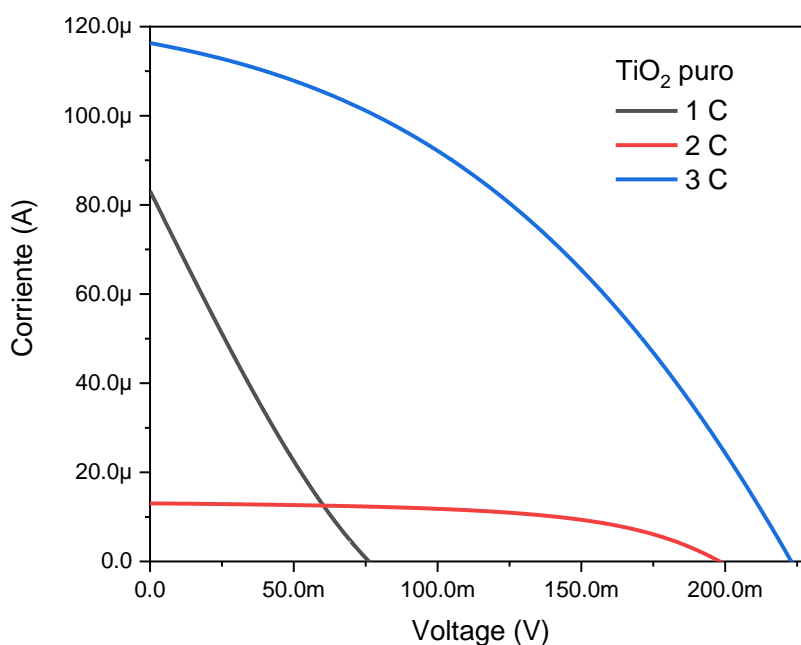
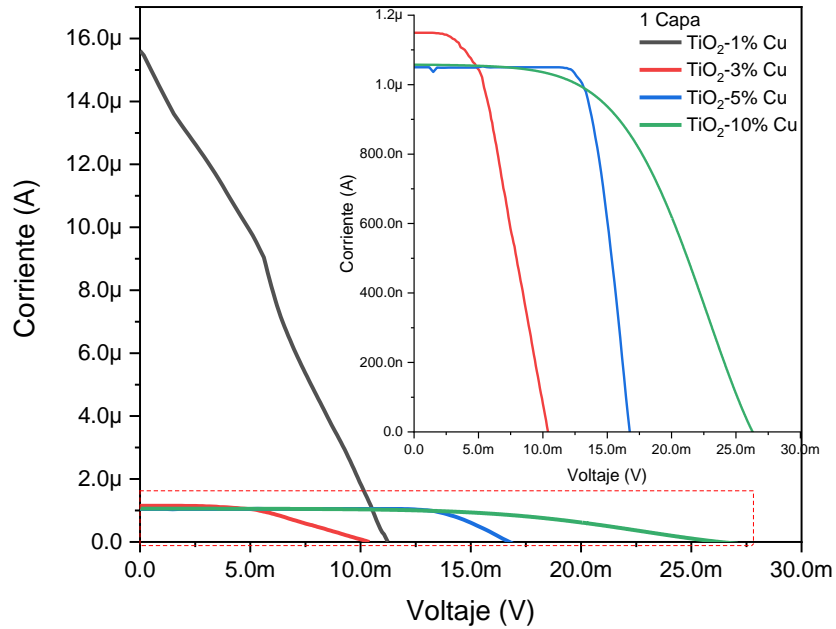


Figura 29.

Curvas de corriente vs Voltaje de celdas sensibilizadas para TiO_2 dopado al 1, 3, 5 y 10% para 1 capa.

**Figura 30.**

Curvas de corriente vs Voltaje de celdas sensibilizadas para TiO_2 dopado al 1, 3, 5 y 10% para 2 capas.

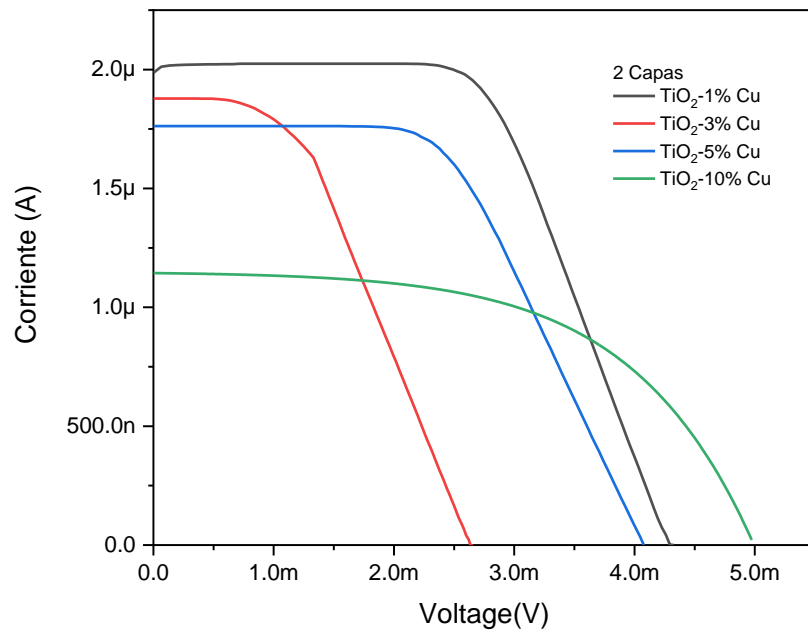
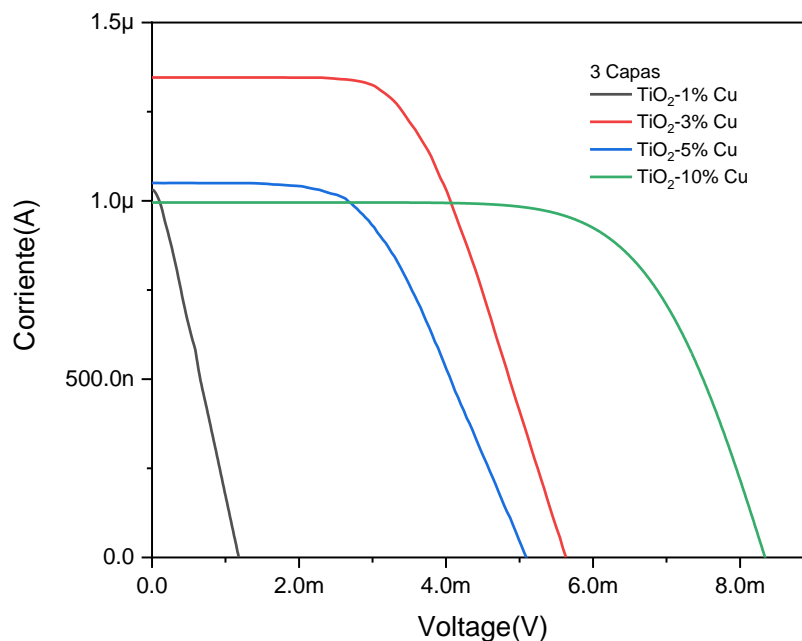


Figura 31.

Curvas de corriente vs Voltaje de celdas sensibilizadas para TiO_2 dopado al 1, 3, 5 y 10% para 3 capas.

**Tabla 5.**

Resumen de parámetros eléctricos de celdas solares de TiO_2 puro y Dopada con Cobre.

TiO_2	% Cu	I_{sc} (μA)	V_{oc} (mV)	I_{mpp} (μA)	V_{mpp} (mV)	FF
1 capa	0	83.1036	76.13	40.196	34.06	0.216
	1	15.6089	11.15	9.04283	5.62	0.292
	3	1.14938	10.4	0.958333	5.67	0.455
	5	1.04987	16.75	1.00398	13.04	0.744
	10	1.05763	26.27	0.868249	16.55	0.517
2 capas	0	13.0286	198.09	9.97037	142.02	0.549
	1	1.98652	4.29	1.9004	2.75	0.613
	3	1.87813	2.66	1.60575	1.35	0.434
	5	1.76238	4.05	1.59992	2.5	0.560
	10	1.14396	4.97	0.903339	3.49	0.555
3 capas	0	116.317	222.77	75.9989	132.97	0.390
	1	1.03149	1.17	0.582382	0.589893	0.285
	3	1.34572	5.63	1.18384	3.63	0.567
	5	1.04987	5.07	0.881499	3.18	0.527
	10	0.995496	8.33	0.901627	6.18	0.672

Tabla 6.

Tabla de eficiencia de las celdas solares sensibilizadas por colorantes de TiO₂ puras y dopadas

Capas	Nanopartículas	TiO ₂ Concentración Cu (%)	Eficiencia celda solar (%)
1	A1	0	6.08E-06
1	A2	1	2.26E-07
1	A3	3	2.41E-08
1	A4	5	5.82E-08
1	A5	10	6.39E-08
2	B1	0	6.29E-06
2	B2	1	2.32E-08
2	B3	3	9.63E-09
2	B4	5	1.78E-08
2	B5	10	1.40E-08
3	C1	0	4.49E-05
3	C2	1	1.53E-09
3	C3	3	1.91E-08
3	C4	5	1.25E-08
3	C5	10	2.48E-08

Dónde: A= 1 capa, B= 2 capas, C= 3 capas, 1 = TiO₂ 0% Cu, 2 = TiO₂ 1% Cu, 3 = TiO₂ 3% Cu, 4 = TiO₂ 5% Cu, 5 = TiO₂ 10% Cu.

En la tabla 4 se resumen las eficiencias obtenidas de las celdas sensibilizadas por colorante, podemos apreciar la reducción significativa cuando se dopa al TiO₂ con cobre, el mismo comportamiento acontece cuando se incrementa el número de capas de la película delgada.

4.6. Discusión de Resultados

Los resultados de calorimetría diferencial nos sugieren que debemos tener en consideración la temperatura por ser un parámetro muy importante en la formación de TiO₂ dopado, si la temperatura de calcinación se incrementan, dará lugar a la formación de óxidos de Cobre, tal como lo reporta Hinojosa-Reyes y Pedroza-Herrera (Hinojosa-Reyes et al., 2017; Pedroza-Herrera et al., 2020).

Las nanopartículas de TiO₂ dopadas con Cobre presentan una reducción en su tamaño en función del aumento de dopante hasta llegar al 10%, cuando se supera el 10% de Cobre el tamaño de partícula vuelve a crecer, Esto se debe a que el Cu actúa como un dopante capaz de reaccionar como ácido o base y ocupa sitios de sustitución de la red por efecto de la diferencia de los radios iónicos entre el cobre Cu²⁺ (0,73 Å) y el Titanio Ti⁴⁺ (0,61 Å). Una vez que se supera el porcentaje óptimo de dopante la segregación de

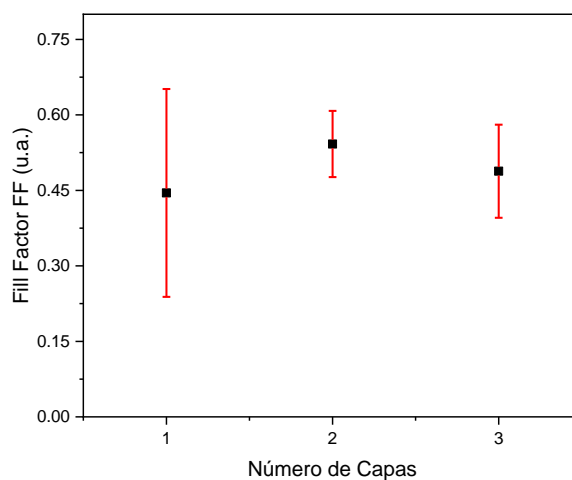
átomos de Cu en las proximidades de los límites de grano favorece el crecimiento preferencial a cristalitas de mayor tamaño (Raguram & Rajni, 2022).

Los análisis de las propiedades vibracionales a través de espectroscopia Raman revelan que existe un desplazamiento de la banda principal hacia número de ondas mayores, la muestra de TiO₂ pura tiene un pico principal ubicado alrededor 147.8 cm⁻¹ mientras que las de 1% , 3%, 5%, y 10% muestran un valores alrededor de 148.9, 149.07, 149.13 y 149.26 cm⁻¹, respectivamente; para explicar este comportamiento algunos autores sugirieron muchos mecanismos, incluidos el confinamiento de fonones , el acoplamiento de fonones, la deformación promedio, la no estequiometria debido a vacantes de oxígeno o defecto inducidos por desorden (Loan & Long, 2019), por otro lado cuando el dopaje ocurre en sitios del Ti rompe los enlaces Ti-O-Ti creando enlaces Cu-O-Ti o Cu-O-Cu, en la figura 23 vemos que la banda principal Eg se mantiene aunque con menor intensidad a la del TiO₂ como resultado de la formación adyacente de vacantes de oxígeno (Prajapat et al., 2024).

Los espectros de reflectancia difusa revelan que las muestras de TiO₂ puro y las dopadas del 1% hasta el 10% , el máximo se desplaza hasta longitudes de onda en la región del visible este comportamiento se puede asociar a transiciones de transferencia de portadores de carga del Oxígeno $2p$ a los estados d del cobre(Choudhury et al., 2014). La aparición de una banda de absorción entre 500 y 900 nm se puede asociar a transiciones electrónicas $d-d$ del Cu²⁺ se sabe que el cobre tiene un electrón en el orbital d^9 . A partir de la estimación de la brecha de energía prohibida el Cu+2 Choudhury sugiere que se forman sub-estados en la brecha prohibida del TiO₂ (Choudhury et al., 2013) y estados de banda por los defectos de oxígeno que se encontraron por espectroscopia Raman, cuando se dopa con cobre las transiciones de portadores de carga se no se excitan directamente a la banda de conducción, ya que los estados $s-d$ desocupados del Cu⁺² y las vacantes de oxígeno capturan los electrones, encontrándose que el cobre es el principal responsable de la reducción de la brecha de energía del TiO₂.

Figura 32.

Factor de Forma Promedio de celdas Solares de TiO₂ puro y Dopado con Cu



El número de capas depositadas permite que las películas tengan una cierta uniformidad, el estudio Influence of TiO₂ film thickness on photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells (Drygala, 2021) reveló que se tiene una mayor eficiencia cuando se depositó 2 capas de TiO₂ en celdas solares por el método de serigrafiado, nuestros resultados muestran baja eficiencia pero vemos que el factor de llenado para 2 capas se mantiene con menor variación, por otro lado nuestro método de serigrafiado con una malla puede generar la formación de irregularidades al momento de depositar las películas sobre el sustrato que pueden afectar la celda creando microgrietas que disminuirían la eficiencia de la celda solar (Huynh et al., 2009).

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

- Se fabricaron celdas solares sensibilizadas por colorantes con nanopartículas de dióxido de Titanio TiO_2 puro y dopado con Cobre Cu, las celdas solares de dióxido de Titanio puro mostraron mayores eficiencias que las dopadas con Cobre, debido a que los valores de corriente fotogenerada y voltaje sufren una drástica reducción, esto también se puede asociar a la uniformidad de la película sobre el sustrato, o a los sitios de recombinación de portadores de carga. La celda más eficiente de Dióxido de Titanio dopado con 0% Cobre es la de 3 capas cuyo valor es de $4.49\text{E}-05$, con 1% de Cobre es la de 1 capa cuyo valor es de $2.26\text{E}-07$, con 3% de Cobre es la de 1 capa cuyo valor es de $2.41\text{E}-08$, con 5% de Cobre es la de 1 capa cuyo valor es de $5.82\text{E}-08$ y con 10% de Cobre es la de 1 capa cuyo valor es de $6.39\text{E}-08$.
- Se sintetizaron nanopartículas de dióxido de Titanio puras y dopadas con cobre con concentraciones de 1, 3, 5 y 10% por el método de Sol-Gel asistida por ultrasonido, el método permitió la obtención de partículas altamente cristalinas con tamaños de cristalito entre 8 a 9.8 nm muy cercanas a puntos cuánticos. El ultrasonido pudo dispersar el dopaje sobre la estructura cristalina del TiO_2 para concentraciones menores al 10% de cobre ya que a partir de este empiezan a aparecer fases secundarias relacionadas al dopaje como el óxido de Cobre (CuO) en fase Tenorita.
- Se lograron caracterizar las nanopartículas de dióxido de Titanio puro y dopado con Cobre para diferentes concentraciones, a través de los métodos de difracción de rayos X, identificando que la fase principal obtenida después de calcinar era la Anatasa, para la muestra con 10% de Cobre se identificó la fase Tenorita. La espectroscopia Raman confirmó que se obtuvo fase Anatasa y se logró identificar 6 modos activos Raman siendo el principal E_{g1} ubicado a 147cm^{-1} , el análisis de estos modos Raman indican la formación de defectos inducidos por el dopaje. Por otro lado, la espectroscopia FTIR muestra los modos vibracionales característicos

asociados al TiO_2 además de encontrar algunos residuos de compuestos orgánicos (carbonatos) asociados a los precursores. Por último, la espectroscopia UV-Vis reveló que la absorbancia del TiO_2 dopado con cobre aumenta en regiones del espectro visible en correlación al aumento del dopaje, en tanto que la brecha de energía prohibida se reduce.

- Los resultados muestran una disminución en la eficiencia de conversión energética, con el incremento de la concentración del dopaje con cobre, por lo que el dopaje tiene un efecto negativo sobre la eficiencia de la celda, también asociada al método de deposición de la película ya que existen varias consideraciones que se deben tener en cuenta al aplicar este método y en muchos casos difícil de controlar, la eficiencia más baja de $9.63\text{E}-09$ se obtuvo para la celda de dos capas de TiO_2 dopada con 3% de cobre, y la más alta fue para la celda de 3 capas con TiO_2 puro, muy por debajo del reportado por otros autores.

REFERENCIAS

- (Jr), S. F. (1966). Caracterización química de nanosuperficies. Introducción a la Espectroscopia Fotoelectrónica De Rayos X. *The British Journal of Psychiatry*, *112*(483).
- Ahmadiasl, R., Moussavi, G., Shekoohiyan, S., & Razavian, F. (2022). Synthesis of Cu-Doped TiO₂ Nanocatalyst for the Enhanced Photocatalytic Degradation and Mineralization of Gabapentin under UVA/LED Irradiation: Characterization and Photocatalytic Activity. *Catalysts*, *12*(11). <https://doi.org/10.3390/catal12111310>
- Al-Oubidy, E. A., & Kadhim, F. J. (2019). Photocatalytic activity of anatase titanium dioxide nanostructures prepared by reactive magnetron sputtering technique. *Optical and Quantum Electronics*, *51*(1). <https://doi.org/10.1007/s11082-018-1738-z>
- Alejo, D. P. (2015). *Potencial de nanopartículas de plata inmovilizadas mediante la técnica de ultrasonido recubiertas en corcho granular como agente microbiano*.
- Bai, Y., Mora-Seró, I., Angelis, F. De, Bisquert, J., & Wang, P. (2014). Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications. In *Chemical Reviews* (Vol. 114, Issue 19). <https://doi.org/10.1021/cr400606n>
- Bokov, D., Jalil, A. T., Chupradit, S., Suksatan, W., Ansari, M. J., Shewael, I. H., Valiev, G. H., & Kianfar, E. (2021). Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. In *Advances in Materials Science and Engineering* (Vol. 2021). <https://doi.org/10.1155/2021/5102014>
- Chen, Z., Deutsch, T. G., Dinh, H. N., Domen, K., Emery, K., Forman, A. J., Gaillard, N., Garland, R., Heske, C., Jaramillo, T. F., Kleiman-Shwarsstein, A., Miller, E., Takanabe, K., & Turner, J. (2013). *UV-Vis Spectroscopy*. 49–62. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8298-7_5
- Choudhury, B., Dey, M., & Choudhury, A. (2013). Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO₂ nanoparticles. *International Nano Letters* *2013 3:1*, *3*(1), 1–8. <https://doi.org/10.1186/2228-5326-3-25>
- Choudhury, B., Dey, M., & Choudhury, A. (2014). Shallow and deep trap emission and luminescence quenching of TiO₂ nanoparticles on Cu doping. *Applied Nanoscience*

(Switzerland), 4(4). <https://doi.org/10.1007/s13204-013-0226-9>

- Chougala, L. S., Yatnatti, M. S., Linganagoudar, R. K., Kamble, R. R., & Kadadevarmath, J. S. (2017). A simple approach on synthesis of TiO₂ nanoparticles and its application in dye sensitized solar cells. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 9(4). [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(4\).04005](https://doi.org/10.21272/jnep.9(4).04005)
- del Castillo Rodríguez, F. D. (2012). Introducción a los Nanomateriales. *Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (UNAM) Departamento de Ingeniería Laboratorio de Tecnología de Materiales*, 1–76.
- Dette, C., Pérez-Osorio, M. A., Kley, C. S., Punke, P., Patrick, C. E., Jacobson, P., Giustino, F., Jung, S. J., & Kern, K. (2014). TiO₂ anatase with a bandgap in the visible region. *Nano Letters*, 14(11). <https://doi.org/10.1021/nl503131s>
- Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. In *Surface Science Reports* (Vol. 48, Issues 5–8). [https://doi.org/10.1016/s0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/s0167-5729(02)00100-0)
- Drygala, A. (2021). Influence of TiO₂ film thickness on photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 642(1), 12001. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/642/1/012001>
- Esquivel, K., Nava, R., Zamudio-Méndez, A., González, M. V., Jaime-Acuña, O. E., Escobar-Alarcón, L., Peralta-Hernández, J. M., Pawelec, B., & Fierro, J. L. G. (2013). Microwave-assisted synthesis of (S)Fe/TiO₂ systems: Effects of synthesis conditions and dopant concentration on photoactivity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140–141. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.047>
- Fazil, M., & Ahmad, T. (2023). Pristine TiO₂ and Sr-Doped TiO₂ Nanostructures for Enhanced Photocatalytic and Electrocatalytic Water Splitting Applications. *Catalysts*, 13(1). <https://doi.org/10.3390/catal13010093>
- Findik, F. (2021). Nanomaterials and their applications. *Periodicals of Engineering and Natural Sciences (PEN)*, 9(3), 62–75. <https://doi.org/10.21533/PEN.V9I3.1837>
- Herrera, G. P. (2016). *Evaluación de la actividad foto-catalítica y toxicológica de materiales nano-estructurados de dióxido de titanio dopado con cobre*.
- Hinojosa-Reyes, M., Camposeco-Solís, R., Zanella, R., & González, V. R. (2017). Hydrogen production by tailoring the brookite and Cu₂O ratio of sol-gel Cu-TiO₂

- photocatalysts. *Chemosphere*, 184. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.066>
- Huynh, T. P., Hoanq, T. T., Nguyen, P. H., Tran, T. N., & Nguyen, T. V. (2009). Preparation of TiO₂ thin film using modified doctor-blade method for improvement of dye-sensitized solar cell. *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2168–2171. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2009.5411405>
- Loan, T. T., & Long, N. N. (2019). Effect of Co²⁺ doping on Raman spectra and the phase transformation of TiO₂:Co²⁺ nanowires. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 124. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2018.09.007>
- Morales, A. E., Mora, E. S., & Pal, U. (2007). Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *REVISTA MEXICANA DE FISICAS*, 53(5), 18–22. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57028299004>
- Mosquera, Estefanía, Rosas, Nelly, Debut, Alexis, Guerrero, & Hugo, V. (2015). Síntesis y caracterización de nanopartículas de Dioxido de Titanio obtenidas por el método sol-gel. *Revista Politécnica*, 36(3), 7. https://www.revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista_politecnica2/article/view/525/pdf
- Pedroza-Herrera, G., Medina-Ramírez, I. E., Lozano-Álvarez, J. A., & Rodil, S. E. (2020). Evaluation of the Photocatalytic Activity of Copper Doped TiO₂ nanoparticles for the Purification and/or Disinfection of Industrial Effluents. *Catalysis Today*, 341, 37–48. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2018.09.017>
- Peña, P. P. (2023). *Espectroscopía de infrarrojo: Análisis e interpretación de compuestos*. Universidad Juárez del Estado de Durango.
- Prajapat, K., Mahajan, U., Dhonde, M., Sahu, K., & Shirage, P. M. (2024). Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles: Unraveling the influence of copper doping on structural, surface morphology, and optical properties. *Chemical Physics Impact*, 8, 100607. <https://doi.org/10.1016/J.CHPHI.2024.100607>
- Raguram, T., & Rajni, K. S. (2022). Synthesis and characterisation of Cu - Doped TiO₂ nanoparticles for DSSC and photocatalytic applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(7), 4674–4689. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.11.113>

- Rajamannan, B., Mugundan, S., Viruthagiri, G., Praveen, P., & Shanmugam, N. (2014). Linear and nonlinear optical studies of bare and copper doped TiO₂ nanoparticles via sol gel technique. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *118*, 651–656. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2013.09.045>
- Ramos, J. C., Luna, A. E. V., & Lima, C. M. O. (2013a). *Espectroscopia Raman y sus aplicaciones*. *39*(2000), 83–95.
- Ramos, J. C., Luna, A. E. V., & Lima, C. M. O. (2013b). Espectroscopia Raman y sus aplicaciones Raman spectroscopy and its applications. *Www.Sedoptica.Es Opt. Pura Apl*, *46*(1), 83. <https://doi.org/10.7149/OPA.46.1.83>
- Rojas, V. C. M. (2016). *Celdas solares sensibilizadas por colorante basadas en dióxido de titanio modificado con óxido de cobre*.
- Rojas, V. C. M., Matejova, L., Milla, A. L., Cruz, G. J. F., Veliz, J. L. S., & León, M. M. G. (2015). Obtención de partículas de TiO₂ por sol-gel, asistido con ultrasonido para aplicaciones fotocatalíticas. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, *81*(3), 201–211. <https://doi.org/10.37761/RSQP.V81I3.17>
- Sierra, J. C. M. (2014). *Efecto del dopaje con elementos lantánidos sobre las propiedades ópticas, estructurales y fotocatalíticas de TiO₂*. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/55267>
- Zarazua-Aguilar, Y., Paredes-Carrera, S. P., Sánchez-Ochoa, J. C., Avendano-Gómez, J. R., & Flores-Valle, S. O. (2017). Influencia de la irradiación microondas/ultrasonido en la síntesis sol-gel de nano partículas de dióxido de titanio para su aplicación en fotocatalisis. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, *16*(3), 899–909.

ANEXOS

Anexo I: Parámetros Cristalográficos del TiO₂

Date: 11/09/2024 Time: 23:33:33		File: TiO2 PURO		User: 51930		
<u>Name and formula</u>						
Reference code:	96-720-6076					
Mineral name:	Anatase					
Compound name:	Anatase					
Common name:	Anatase					
Chemical formula:	Ti _{4.00} O _{8.00}					
<u>Crystallographic parameters</u>						
Crystal system:	Tetragonal					
Space group:	I 41/a m d					
Space group number:	141					
a (Å):	3.7850					
b (Å):	3.7850					
c (Å):	9.5200					
Alpha (°):	90.0000					
Beta (°):	90.0000					
Gamma (°):	90.0000					
Calculated density (g/cm ³):	3.89					
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	136.39					
RIR:	5.03					
<u>Subfiles and quality</u>						
Subfiles:	User Inorganic User Mineral					
Quality:	User From Structure (=)					
<u>Comments</u>						
Creation Date:	25/10/2014 17:45:00					
Modification Date:	25/10/2014 17:45:00					
Structure TIDY:	TRANS Origin 0 3/4 5/8					
Structure TIDY:	REMARK Transformed from non-centrosymmetric setting.					
Publication title:	The role of brookite in mechanical activation of anatase-to-rutile transformation of nanocrystalline TiO ₂ : An XRD and Raman spectroscopy investigation					
COD database code:	7206075					
<u>References</u>						
Structure:	Rezaee, Masih, Mousavi Khole, Seyyed Mohammad, Liu, Kun Hua, CrystEngComm, 13 , 5055, (2011)					
<u>Peak list</u>						
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	1	1	3.51721	25.302	100.0
2	0	1	3	2.43176	36.935	7.0

Date: 11/09/2024 Time: 23:33:33

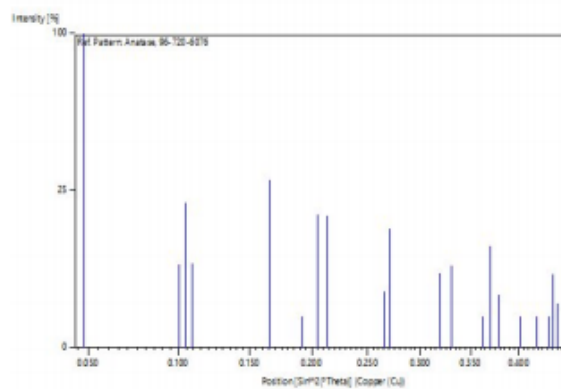
File: TiO2 PURO

User: 51930

3	0	0	4	2.38000	37.768	21.5
4	1	1	2	2.33291	38.560	7.2
5	0	2	0	1.89250	48.037	28.6
6	0	2	2	1.75860	51.955	0.0
7	0	1	5	1.70092	53.856	18.1
8	1	2	1	1.66656	55.059	17.7
9	1	2	3	1.49351	62.097	3.2
10	0	2	4	1.48128	62.668	14.5
11	1	1	6	1.36485	68.719	5.6
12	2	2	0	1.33820	70.287	6.8
13	0	1	7	1.27989	74.005	0.5
14	1	2	5	1.26506	75.021	10.4
15	0	3	1	1.25073	76.032	2.8
16	0	2	6	1.21588	78.623	0.0
17	0	0	8	1.19000	80.678	0.5
18	0	3	3	1.17240	82.147	0.7
19	2	2	4	1.16646	82.657	5.5
20	1	3	2	1.16079	83.150	2.0

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	Ti1	Ti	0.00000	0.25000	0.37500	0.5000	1.0000	4b
2	O1	O	0.00000	0.25000	0.16483	0.5000	1.0000	8e

Stick Pattern

Anexo II: Parámetros Cristalográficos del CuO

Date: 11/09/2024 Time: 23:46:58

File: tio2 10CU

User: 51930

Name and formula

Reference code: 96-901-6327

Mineral name: Tenorite
 Compound name: Tenorite
 Common name: Tenorite

Chemical formula: $\text{Cu}_{4.00}\text{O}_{4.00}$ **Crystallographic parameters**

Crystal system: Monoclinic
 Space group: C 1 c 1
 Space group number: 9

a (Å): 4.6930
 b (Å): 3.4280
 c (Å): 5.1370
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 99.5460
 Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm³): 6.48
 Volume of cell (10⁶ pm³): 81.50

RIR: 3.95

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
 User Mineral
 Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 25/10/2014 19:19:31
 Modification Date: 25/10/2014 19:19:31
 Structure TIDY: TRANS -x,-y,-z origin .51040 0 .73980
 Publication title: CuO: x-ray single-crystal structure determination at 196 K and room temperature Note: T = room temperature
 COD database code: 9016326

References

Structure: Asbrink, S., Waskowska, A., Journal of Physics: Condensed Matter, **3**, 8173 - 8180, (1991)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	2.75464	32.477	7.0
2	0	0	2	2.53293	35.410	28.3
3	1	1	-1	2.52695	35.496	77.8

Date: 11/09/2024 Time: 23:46:58

File: tio2 10CU

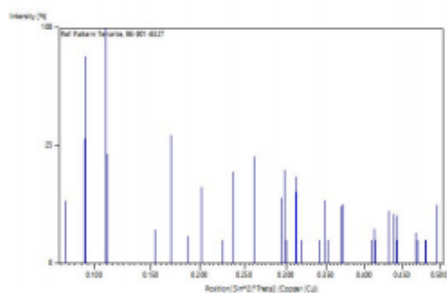
User: 51930

4	1	1	1	2.32558	38.687	100.0
5	2	0	0	2.31401	38.888	21.7
6	1	1	-2	1.96359	46.194	2.1
7	2	0	-2	1.86979	48.657	29.8
8	1	1	2	1.77907	51.314	1.4
9	0	2	0	1.71400	53.413	10.5
10	0	2	-1	1.62359	56.646	0.4
11	2	0	2	1.58270	58.248	15.1
12	1	1	-3	1.50748	61.459	20.8
13	0	2	-2	1.41954	65.727	7.8
14	3	1	-1	1.41165	66.142	15.7
15	3	1	0	1.40678	66.400	0.5
16	1	1	3	1.38023	67.849	9.2
17	2	2	0	1.37732	68.011	13.7
18	2	2	-1	1.36359	68.792	0.4
19	3	1	-2	1.31730	71.572	0.3
20	3	1	1	1.30554	72.317	7.3
21	2	2	1	1.29705	72.866	0.2
22	0	0	4	1.26647	74.923	6.0
23	2	2	-2	1.26347	75.131	6.4
24	0	2	3	1.20291	79.638	0.1
25	2	0	-4	1.19776	80.049	2.2
26	1	1	-4	1.19637	80.161	0.2
27	3	1	-3	1.17148	82.226	5.0
28	2	2	2	1.16279	82.975	4.4
29	3	1	2	1.15776	83.416	0.2
30	4	0	0	1.15700	83.483	4.1
31	4	0	-2	1.12530	86.397	1.7
32	2	2	-3	1.12298	86.619	0.2
33	1	1	4	1.10985	87.904	0.1
34	1	3	0	1.10935	87.954	0.0
35	1	3	-1	1.09279	89.642	6.1

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	Cu	Cu	0.73960	0.25330	0.26020	0.5000	1.0000	4a
2	O	O	0.00000	0.08230	0.00000	0.5000	1.0000	4a

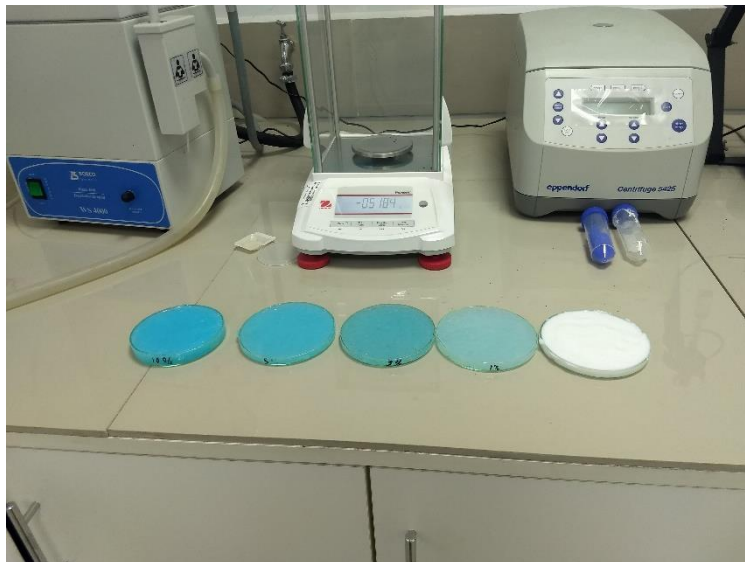
Stick Pattern



Anexo III: Preparación de Nanopartículas por el método Sol-Gel y celdas Sensibilizadas.

Figura III.1

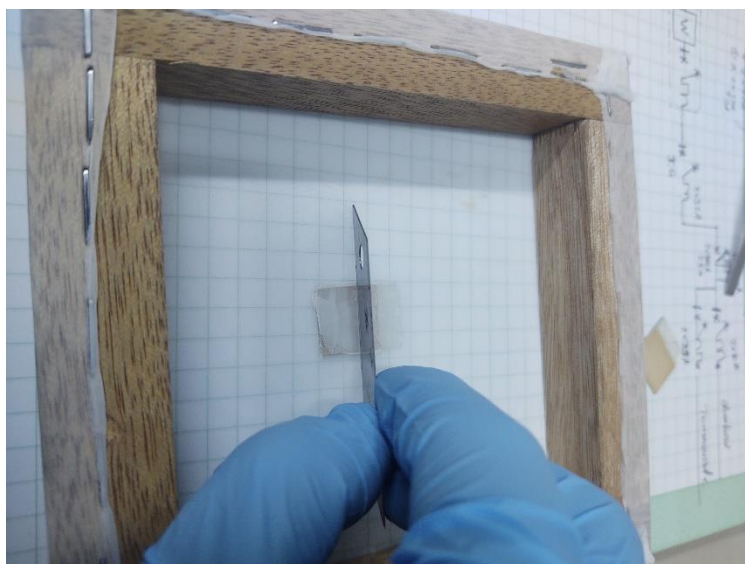
Gel de TiO_2 puro y dopado con cobre listo para el secado



Nota: nótese la variación de la intensidad es por efecto del incremento de Nitrato de Cobre

Figura III.2

Método de deposición de nanopartículas



Nota: la pasta se depositó sobre la contra cara y se esparcieron con una cuchilla, se depositaron 1 capa, 2 capas y 3 capas

Figura III.3

Películas listas para armar las celdas con nanopartículas de TiO₂ puro y Dopado con Cobre

**Figura III.4**

Celdas listas sensibilizadas con electrolito para caracterizar sus propiedades eléctricas

